ÜBER DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES WISMUTS.

MIT EINEM ANHANG:

UEBER DIE UMWANDLUNG DES BLEICHLORIDS IN DAS SULFAT.

ROBERT REINDEL.

Über die
quantitative Bestimmung des Wismuts

mit einem Anhang:

Über die Umwandlung des Bleichlorids in das Sulfat.

Von der
Kgl. Bayr. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

Vorgelegt von
dem gepr. Lehramtskandidaten
Robert Reindel
aus **Fürth** i. B.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1910

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1911.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Chef, Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen bestens zu danken.

Herzlichen Dank schulde ich auch Herrn Dr. Karl Daniel, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich während ihrer Ausführung immer mit seinen Ratschlägen freundlichst und bereitwilligst unterstützte.

Inhalts-Angabe.

Seite

Einleitung 1

Kontroll-Material 2

Bestimmung des Wismuts

I. als Oxyd, abgeschieden als basisches Nitrat . . 7

II. als Phosphat 13

III. als Oxyd, abgeschieden als basisches Karbonat . 19

IV. als Sulfid 22

V. Abscheidung des Wismuts aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff 35

Anhang 49

Einleitung.

Von den bisher zur quantitativen Bestimmung des Wismuts vorgeschlagenen Methoden hat die Abscheidung des Wismuts als basisches Nitrat[1]) die ausgedehnteste Anwendung gefunden und auch heute noch wird dieselbe, sofern nicht besondere Umstände ihre Anwendung verhindern, fast durchwegs benützt. Weniger empfehlenswert scheint die Abscheidung und Bestimmung als Sulfid, obwohl gerade diese Methode, wie überhaupt die direkten Bestimmungen als Sulfid, wegen der Vermeidung von Zwischenoperationen besondere Vorzüge hätte.

Die Abscheidung des Wismuts durch unterphosphorige Säure nach dem Verfahren von M. Muthmann und Mawrow wurde erst kürzlich durch Treubert bestätigt, der ihre Anwendbarkeit gelegentlich der Trennung von Queksilber und Wismutsalzen mit gutem Erfolg prüfte.

Schließlich kommt noch in Betracht die Abscheidung als Phosphat und basisches Karbonat, welch' erstere Methode gerade in den letzten Jahren von zwei Seiten besonders empfohlen wurde.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Kontrolle der für die Abscheidung des Wismuts als basisches Nitrat, Phosphat, Karbonat und Sulfid angegebenen Vorschriften, um auf diesem Wege zu einer vergleichenden Bewertung der verschiedenen Methoden zu gelangen.

---

[1]) H. Pfaff, Handbuch der anal. Chemie 1821.
J. Löwe, Journal für praktische Chemie 74 (1858) 344.

Kontroll-Material.

1. Reinstes Wismutmetall, bezogen von der deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt in Frankfurt a. M. Die Untersuchung dieses Materials, in dem eventuell Blei, Silber, Kadmium, Quecksilber, Kupfer, Antimon, Arsen, Eisen, Nickel und Kobalt als Verunreinigung vermutet werden konnten, gestaltete sich folgendermassen:

Ca. 5 g des Metalls wurden in ca 25 ccm konz. Salpetersäure gelöst. Durch Eingießen dieser Lösung in ca. $1^1/_2$ l Wasser sollte Wismut als basisches Nitrat gefällt und damit von den anderen etwa vorhandenen Metallen getrennt werden. Die Abscheidung von basischem Nitrat war aber nur eine minimale, es bildete sich zwar im Moment des Eingießens ein Niederschlag, der sich jedoch beim Tiefersinken alsbald wieder auflöste. Da also die Fällung als basisches Nitrat versagte — es hätte vielleicht das fünffache Volumen Wasser angewendet werden müssen — wurde die Lösung durch mehrmaliges Eindampfen mit konz. Salzsäure in das Chlorid verwandelt. Diese Wismutchloridlösung wurde nun in ca. $1^1/_2$ l gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser eingegossen; die Menge Salzsäure, mit welcher das eingedampfte Chlorid aufgenommen wurde, war so berechnet, daß die Flüssigkeit bei der Fällung annähernd halbnormal salzsauer war. Unter diesen Bedingungen mußten ausfallen: Wismut, Blei, Silber, Kadmium, Quecksilber, Kupfer, Antimon.

Im Filtrat blieben Arsen und die Metalle der dritten Gruppe; dasselbe wurde 4 n salzsauer gemacht und in dieses bei 70° C eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet: es zeigte sich keine Ausscheidung, das Metall ist also frei von Arsen; übrigens hätten sich größere Arsenmengen bereits bei Untersuchung der salpetersauren Lösung, bezw. beim Verdünnen derselben mit Wasser erkennen lassen müssen.

Der Sulfidniederschlag (Wismut, Blei, Silber . . . . .) wurde mit Schwefelammonium behandelt zur Befreiung von Antimonsulfid; der ev. Antimonsulfosalzauszug wurde

eingedampft, mit 6 n Salzsäure aufgenommen, von ausgeschiedenem Schwefel abfiltriert und in Schwefelwasserstoffwasser eingerührt: es zeigte sich kein Antimonniederschlag.

Das nunmehr auf Blei, Silber, Kupfer, Kadmium, Quecksilber zu prüfende Wismutsulfid wurde in folgender Weise weiterbehandelt:

Eine Vorprobe ergab vollkommene Löslichkeit in heißer 5 n Salzsäure; Quecksilbersulfid konnte demnach nicht vorhanden sein. Die Hauptmenge wurde darauf mit heißer 5 n Salzsäure behandelt und die Lösung 24 Stunden stehen gelassen, sie blieb klar und wurde nunmehr durch Kochen und Filtrieren von Schwefelwasserstoff und ausgeschiedenem Schwefel befreit und alsdann in überschüssiges Ammoniak gegossen. Es fielen aus: Wismut und etwa vorhandenes Blei, im Filtrat blieben: Kupfer, Kadmium und Silber.

Eine größere Probe dieses Niederschlages wurde in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und sodann elektrolysiert. Eine geringe Abscheidung an der Anode, die event. Bleisuperoxyd enthalten konnte, wurde mit Oxalsäure gelöst, Die oxalsaure Lösung wurde eingedampft und durch Glühen die organischen Salze zerstört. Der Glührückstand wurde zunächst in Salpetersäure gelöst und dann mehrmals mit Wasser abgedampft. Im Filtrat des hierdurch ausgeschiedenen und auf einem Filter gesammelten basischen Wismutnitrats wurde sowohl mit Kaliumchromat als auch mit Schwefelsäure auf Blei geprüft: beide Proben fielen negativ aus.

Das ammoniakalische Filtrat des Wismutniederschlages zeigte keine Spur Blaufärbung. Kupfer war also nicht zugegen.

Alsdann wurde die Lösung salzsauer gemacht: eine Trübung wie eine solche ja auch schon früher Silber hätte anzeigen müssen, trat nicht ein. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff blieb die Lösung vollkommen klar, also ist auch kein Kadmium vorhanden.

Das Filtrat des Hauptniederschlages, (Wismutsulfid), welches sich als arsenfrei erwies, aber noch die Metalle der dritten Gruppe, sowie kleine Mengen des in Salzsäure

verhältnismässig leichtlöslichen Bleisulfides enthalten konnte, wurde zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und mit überschüssigem Ammonsulfid stehen gelassen. Ein nach mehreren Stunden ausgeschiedener Niederschlag wurde in Salzsäure aufgelöst und eine Probe hievon auf Blei geprüft: auch diese zweite Probe auf Blei fiel negativ aus. Die größere Probe wurde mit Wasser verdünnt und in der Hitze mit Ammoniak versetzt: es trat eine geringe Ausscheidung von Eisensulfid ein; doch ist das hier nachgewiesene Eisen erst im Verlauf der bisherigen Analyse in die Untersuchungssubstanz hineingekommen. Es wurde nämlich eine neue Probe des Wismutmetalls auf Eisen untersucht und hier konnte weder Eisen noch ein anderes Metall der dritten Gruppe gefunden werden.

Das Wismutmetall entspricht also allen Anforderungen in Bezug auf Reinheit.

Um Erfahrungen über die Haltbarkeit von Wismutchloridlösungen zu sammeln, stellte ich vor Beginn der Sommerferien 1909 Wismutchloridlösungen her, die bezüglich des Wismuts 1n, bezw. des Salzsäuregehaltes 2—5n waren. Da ich hiebei die Beobachtung machte, daß eine 2n salzsaure Lösung unter Umständen bereits Ausscheidung von basischem Wismutchlorid erwarten liess, so stellte ich noch eine 2,5n salzsaure Lösung her. Nach dreimonatlichem Stehen waren alle Lösungen noch klar geblieben mit Ausnahme der 2n salzsauren, welche eine geringe Trübung zeigte.

2. Eine annähernd normale Wismutchloridlösung, die in Bezug auf Salzsäure 2,5n gestellt war. Sie wurde aus dem oben erwähnten reinen Metall in folgender Weise hergestellt:

Zur Herstellung von 2 l Normalwismutchloridlösung löste ich 140 g des Metalls in reinster Salpetersäure (s = 1,4); das eingedampfte basische Nitrat wurde mit konz. Salzsäure dreimal zur Trockne eingedampft, sodaß hiedurch alle Salpetersäure vertrieben wurde. Durch dieses Eindampfen hatte ich aber nicht das normale Wismutchlorid $BiCl_3$,

sondern das Oxychlorid BiOCl erhalten. Diesen wesentlichen Umstand mußte ich in folgender Weise in Betracht ziehen, wenn ich die Lösung 2,5 n salzsauer — wie sich diese Konzentration der Säure nach den Vorversuchen als nötig erwiesen hatte — machen wollte.

Die den $\frac{208}{3}$ gr Bi entsprechende Menge Bi_2O_3 braucht zur Umwandlung in $BiCl_3$ $\frac{3 \cdot 35,5}{3}$ gr HCl oder 1000 ccm 1 n HCl; es ist aber nun nicht Bi_2O_3 in $BiCl_3$ sondern BiOCl in $BiCl_3$ umzuwandeln. Dazu brauche ich also nicht $\frac{3 \cdot 35,5}{3}$ gr HCl, sondern bloß $\frac{2 \cdot 35,5}{3}$ gr HCl $= \frac{2}{3} \cdot 1000$ ccm 1 n HCl $= \frac{2}{3} \cdot \frac{1000}{5}$ ccm 5 n HCl.

Ausserdem sind zur Herstellung eines Liters 2,5 n salzsaurer Lösung natürlich noch 500 ccm 5 n HCl nötig; ich brauche also im ganzen pro 1 l: $(\frac{2}{3} \cdot 200 + 500)$ ccm 5 n HCl = 633,3 ccm 5 n HCl. Diese erforderliche Salzsäuremenge wurde in Form von 10 n HCl angewendet und dann die Lösung nicht ganz bis zur angebrachten Litermarke mit Wasser aufgefüllt. Das spezifische Gewicht der Lösung wurde bei 15° C auf Grund zweier Pykonometerbestimmungen zu 1,12944 und 1,12939 also im Durchschnitt 1,12941 gefunden.

Der Gehalt der Lösung wurde durch Fällung und Wägung des Wismuts als Sulfid nach den pag. 31 angegebenen Vorschriften bestimmt:

a) 11,2693 gr = 9,9781 ccm Lösung ergaben 0,8551 gr Bi_2S_3, pro 10 ccm also: 0,8569 gr Bi_2S_3.

b) 11,2624 gr = 9,9720 ccm Lösung ergaben 0,8548 gr Bi_2S_3 pro 10 ccm also: 0,8574 gr Bi_2S_3.

Als Mittelwert ergaben sich also pro 10 ccm Lösung 0,8572 gr Bi_2S_3. Die Lösung ist also etwas zu konzentriert und somit wird i = 1,00421.

3. Salzsäure: als Salzsäure benützte ich reinste, rückstandfreie 10 n HCl.

4. Rückstandfreie destillierte Salpetersäure, sp. = 1,4.

5. Diammoniumphosphat von Merk, Darmstadt, analysenrein, in Form einer $^1/_2$ n Lösung.

6. Eine annähernd gesättigte Lösung von käuflichem Ammonkarbonat.

Experimenteller Teil.

I

Abscheidung des Wismuts als basisches Nitrat und Bestimmung desselben als Wismutoxyd.

Um mich zunächst über die Abscheidung des Wismuts als basisches Nitrat und Bestimmung desselben als Wismutoxyd zu orientieren, stellte ich mehrere Vorversuche an, unter Einhaltung der in diesem Laboratorium üblichen Bedingungen: die salpetersaure Lösung wurde möglichst zur Trockne eingedampft und diese Operation unter Wasserzugabe dreimal wiederholt, wodurch die Umwandlung in das basische Nitrat erzielt wurde. Dieses wurde sodann auf das Filter gebracht und mit $^1/_{10}$ n Ammonnitratlösung ausgewaschen, Durch Glühen wurde dann das basische Nitrat in das Oxyd übergeführt. Bei Innehaltung dieser Bedingungen fanden sich jedoch folgende Mängel:

1. Im Filtrat des basischen Nitrats fielen mit Schwefelwasserstoff deutliche Mengen von Wismutsulfid aus, mehr als dreimaliges Eindampfen mit Wasser änderte hieran nichts; die Abscheidung als basisches Nitrat ist demnach keine vollständige.

2 Bezüglich der Überführung des basischen Nitrats in das Oxyd fanden sich nirgends genauere Angaben, besonders darüber, ob dabei das Wismutoxyd zum Schmelzen kommen darf oder nicht.

Versuch 1	Versuch 2
0,3864 gr Bi angewandtes Metall	0,3327 gr Bi
= 0,4310 gr Bi_2O_3	= 0,3711 gr Bi_2O_3

Das basische Nitrat wurde 5 Min. mit voller Bunsenflamme erhitzt; das entstandene Oxyd war bereits teilweise geschmolzen; ich fand:

0,4286 gr Bi_2O_3	0,3683 gr Bi_2O_3

Nach 10 Min. langem Glühen mit der Bunsenflamme schmolz das Oxyd vollständig:

0,4284 gr Bi_2O_3 0,3680 gr Bi_2O_3

10 Min. am Gebläse geglüht:

0,4282 gr Bi_2O_3 0,3680 gr Bi_2O_3

wieder 10 Min. am Gebläse geglüht:

0,4280 gr Bi_2O_3 0,3678 gr Bi_2O_3

Das geschmolzene Wismutoxyd erstarrte zu einer bernsteingelben, glasartigen Masse. Das Glühen am Gebläse konnte nicht fortgesesetzt werden, da durch das geschmolzene Oxyd der Porzellantiegel sehr stark angegriffen wurde und bereits mehrere Sprünge zeigte. Die Differenz war also:

— 3,0 mgr Bi_2O_3 — 3,3 mgr Bi_2O_3

Die im Filtrat noch ausgefällten Wismutreste betrugen:

1,6 mgr Bi_2O_3 1,4 mgr Bi_2O_3

Versuch 3	Versuch 4
Angewandt wurden:	
0,2547 gr Bi	0,2683 gr Bi
= 0,2841 gr Bi_2O_3	= 0,2993 gr Bi_2O_3

Im Filtrat des basischen Nitrats fanden sich auch diesmal wieder ziemliche Mengen von Wismut; nämlich:

2,8 mgr Bi_2O_3 2,5 mgr Bi_2O_3

Das Glühen des Niederschlages wurde bei diesem Versuchspaar sehr vorsichtig unter Anwendung einer nur mäßig großen, nicht rauschenden Bunsenflamme vorgenommen; die Masse des Niederschlages wurde zuvor auf dem Boden des Tiegels und an den unteren Wandteilen gleichmässig ausgebreitet.

0,2814 gr	5 Min. erhitzt mit mäßiger Flamme	0,2970 gr Bi_2O_3
0,2813 „	„ „	0,2968 „ „
0,2813 „	„ „	0,2968 „ „

Das Oxyd kam nicht zum Schmelzen, die ganze Masse zeigte während des Erhitzens lediglich eine tief dunkelorangene Farbe; es konnte also bereits bei diesem Erhitzungsgrad Gewichtskonstanz erreicht werden.

Versuch 5.

0,4482 gr Bi
= 0,4999 gr Bi_2O_3

Bei diesem Versuch wurden die Anteile des Filtrates getrennt aufgefangen und auf ihren Gehalt an Wismut untersucht; es fanden zich in:

den ersten 5 ccm:	1,0 mgr Bi_2O_3
den nächsten 15 ccm:	02 mgr „
im Rest und Waschwasser:	— —

Das gesamte durch das Filter gehende Wismut findet sich also in den ersten 20 ccm des Filtrats; es lag nun nahe, die Ursache dieser Erscheinung ev. in der ungeeigneten Beschaffenheit des Waschwassers zu suchen. Beim Erhitzen des Niederschlags,

0,4980 gr Bi_2O_3
0,4980 gr „

das wie bei Versuch 3 und 4 ausgeführt wurde, wurde bereits nach dem zweiten Mal Gewichtskonstanz erzielt. Die Differenz betrug — 1,9 mgr Bi_2O_3.

Versuch 6.

0,4713 gr Bi
= 0,5257 gr Bi_2O_3.

An Stelle des bisherigen 1/10 n Ammonnitratwaschwassers wurde diesmal als Waschflüssigkeit nach Angabe von J. Löwe[1]) eine Lösung von Ammonnitrat in Wasser 1:500 — also nur ca. 1/50 n — angewendet. In diesem Falle enthielt jedoch das Filtrat bedeutend mehr Wismut, nämlich 3,6 mgr Bi_2O_3. Es wurde daher in der Folge das bisher benützte 1/10 n Ammonnitratwasser beibehalten. Die gefundene Oxydmenge betrug:

0,5215 gr Bi_2O_3
0,5214 gr Bi_2O_3
— 4,3 mgr Differenz.

Versuch 7.	Versuch 8.
0,2191 gr Bi	0,2829 gr Bi
— 0,2444 gr Bi_2O_3	— 0,3155 gr Bi_2O_3

[1]) J. Löwe, Journal für prakt. Chemie 74. (1858) 167.

Bei diesem Versuchspaar wurden die ersten 20 ccm des Filtrates für sich, — also getrennt von der nachfolgenden Hauptmenge — aufgefangen und wie die ursprüngliche Wismutnitratlösung behandelt, d. h. einigemale mit Wasser in einem kleinen Schälchen eingedampft. Dadurch gelang es, auch die in Lösung gebliebene kleine Wismutnitratmenge in basisches Salz zu verwandeln; das Filtrat dieser kleinen Menge erwies sich denn auch als vollständig frei von Wismut. Sollte das Filtrat hiebei etwas trüb durch das Filter gehen, so kann das durch Zurückgießen der ersten Partien leicht behoben werden. Als Hauptmengen fand ich:

0,2435 gr Bi_2O_3	Erhitzt wie in	0,3142 gr Bi_2O_3
0,2434 „ „	Versuch 3 u. 4	0,3140 „ „
0,2434 „ „	angegeben	0,3140 „ „

Die Bestimmung der kleinen Filtratmengen ergab:

0,7 mgr Bi_2O_3 — 1,1 mgr Bi_2O_3

Zuzüglich dieser Zahlen ergibt sich also eine Differenz von:

— 0,3 mgr Bi_2O_3 — 0,4 mgr Bi_2O_3

Das Resultat ist also durch diese kleine Nachfüllung erheblich gebessert worden.

Um zu entscheiden, ob das basische Nitrat durch das von Versuch 3 ab angewandte, schwache Erhitzen auch wirklich vollständig in das Oxyd übergeführt ist, löste ich die Oxyde vom Tiegel heraus in Schwefelsäure und prüfte nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen basischen Sulfats mit der Eisenvitriolprobe auf Salpetersäure: Salpetersäure war nicht vorhanden. Das schwache Erhitzen genügt also einerseits zur vollständigen Umwandlung des basischen Nitrats in das Oxyd und andererseits zur Erzielung von Gewichtskonstanz.

Versuch 9.	Versuch 10.
0,6933 gr Bi	0,6933 gr Bi
= 0,7733 gr Bi_2O_3	= 0,7733 gr Bi_2O_3

Diese beiden Versuche wurden in derselben Weise durchgeführt, wie die beiden voranstehenden.

Gefunden wurde:

0,7732 gr Bi_2O_3	5 Min. erhitzt	0,7730 gr Bi_2O_3
0,7732 gr Bi_2O_3	„	0,7730 gr Bi_2O_3
— 0,1 mgr	Differenz	— 0,3 mgr

Die erhaltenen Resultate sind also auch bei Anwendung größerer Mengen sehr annehmbar.

Die vorliegenden Versuche führen bezüglich der oben erwähnten Mängel zu einem positiven Ergebnis, indem

1. die unvollständige Fällung durch eine einfache Nachbehandlung der ersten Filtratanteile völlig vermieden wird,

2. Bezüglich des Glühens festgestellt wurde, daß das Erhitzen des basischen Nitrats so reguliert werden muß, daß das Glühprodukt nicht zum Schmelzen kommt.

3. Als eine dritte, wesentliche Bedingung zum Gelingen dieser Bestimmungsmethode möchte ich noch die von Herrn Sandlar im hiesigen Laboratorium in einer kleineren Versuchsreihe festgestellte Tatsache erwähnen, daß mehrmaliges, mindestens dreimaliges Eindanpfen der salpetersauren Wismutlösung behufs Gewinnung eines geeigneten Niederschlages erforderlich ist; das Wismutnitrat muß eben in möglichst salpetersäurearmes basisches Salz verwandelt werden, andernfalls schmilzt das Nitrat beim Erhitzen sehr leicht, bläht sich unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickdioxyddämpfen auf und liefert schließlich nicht unbeträchtliche Sublimate, die zum Teil verloren gehen; nebenbei bemerkt, gaben die nur einmal mit Wasser eingedampften, salpetersauren Wismutlösungen stark wismuthaltige Filtrate, sodaß auch aus diesem Grunde mehrmaliges Eindampfen erforderlich erscheint.

Die Angaben der Lehr- und Handbücher, sowie meine eigenen Feststellungen zusammenfassend, gebe ich im Nachstehenden eine Anweisung zur Überführung einer gegebenen Wismutmenge in das Oxyd auf dem Wege über das basische Nitrat:

Die salpetersaure Lösung wird auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale zur Syrupdicke solange abgedampft, bis Salpetersäure durch den Geruch nicht mehr wahrnehm-

bar ist. Hierauf wird der Rückstand mit Wasser übergossen und die zunächst entstandenen, krustenartigen Klümpchen mit dem Glasstab zerteilt, unter wiederholtem Umrühren wird zur Trockne[1]) verdampft und wie zuerst wieder mit Wasser behandelt, die Kruste zerdrückt und aufgeschlämmt, abermals eingedampft und diese Operation ein drittes Mal wiederholt.

Nun wird mit 1/10n Ammonnitratlösung übergossen, die Masse vom Boden möglichst losgelöst und nach etwa 20 Min. langem Stehenlassen filtriert; das Filtrat ist mitunter zunächst etwas trüb, jedoch ist diese Trübung durch Zurückgießen der ersten Filtratanteile leicht zu beseitigen. Als Spül- und Waschflüssigkeit dient dieselbe Lösung. Die ersten Filtratanteile läßt man zweckmäsig in ein kleines Schälchen laufen und dampft darin einmal mit Wasser zur Trockne ein; einmaliges Behandeln mit Wasser genügt bei dieser kleinen Menge zur Umwandlung in basisches Nitrat. Dieses wird dann in ganz analoger Weise wie die Hauptmenge behandelt.

Die Hauptmenge des Niederschlages wird aus dem Filter möglichst vollkommen herausgenommen und das Filter mit den anhaftenden kleinen Wismutrestchen in dem zur Bestimmung des Wismuts vorbereiteten Tiegel verascht. Der Wismutgehalt der Asche wird nun in basisches Nitrat verwandelt, indem diese zunächst mit etwas verdünnter Salpetersäure oxydiert und dann 2 bis 3 mal mit Wasser eingedampft wird. Alsdann wird die Hauptmenge des basischen Nitrats in den Tiegel gebracht und erhitzt. Dieses Erhitzen geschieht unter Fächeln mit einer mittelgroßen, nicht rauschenden Bunsenflamme, wobei zu beachten ist, daß die Tiegelwandung nicht zum Glühen kommen darf. Die Erhitzungsdauer beträgt ca. 5 Min. Das weiße basische Wismutnitrat geht hiebei nach kurzer Zeit in das zitronengelbe Wismutoxyd über, das sich sehr rasch dunkelorange färbt, beim Erkalten jedoch wieder seine zitronengelbe Farbe zurückerhält. Gewichtskonstanz tritt auch bei größeren Mengen schon nach dem 2. oder 3. Erhitzen ein.

---

[1]) Zum Unterschied vom ersten syrupösen Abdampfrückstand wird beim zweiten Abdampfen bereits völlige Trockne erreicht.

II.

Abscheidung und Bestimmung des Wismuts als Wismutphosphat.

Bereits um die Mitte des vorigen Jahrhunderts wies Heintz[1]) auf die Schwerlöslichkeit des Wismutphosphats $BiPO_4$ in verdünnter Salpetersäure hin. Salkowski[2]) sprach 1868 den Gedanken aus, ob sich nicht Wismutphosphat als Wägungsform eigne, jedoch erst 1904[3]) kam er darauf wieder zurück und veranlaßte B. Sendhoff[4]) zu einer Dissertation über diesen Gegenstand. Das von diesem Autor angegebene Verfahren ist folgendes: Es wird zur siedend heißen, verdünnten salpetersauren Lösung ca. 5 ccm 25%ige Phosphorsäure gesetzt, gut umgerührt und das gebildete Wismutphosphat absitzen lassen. Noch heiß wird es in einen Goochtiegel gesammelt, mit einer heißen Mischung von 15 ccm Salpetersäure (s = 1,1), 100 ccm Wasser und 3 g Ammonnitrat ausgewaschen, dann getrocknet, geglüht und gewogen. Salzsäure oder Ammonchlorid darf nicht zugegen sein.

Fast gleichzeitig und unabhängig hievon haben Stähler und Scharfenberg[5]) ebenfalls ein Verfahren zur Fällung und Bestimmung des Wismuts als Phosphat angegeben. Die Fällung erfolgt hier in ebenfalls verdünnter Wismutlösung und zwar durch tropfenweisen Zusatz einer siedendheißen 10%igen Lösung von Tri- oder Diammoniumphospat, wobei die Flüssigkeit jedoch sauer bleiben muß, ev. durch Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure. Nach einigem Kochen bei gutem Umrühren sitzt der Niederschlag bald ab und prüft man durch Zugabe von etwas Phosphatlösung auf Vollständigkeit der Fällung. Zur Aufnahme des Niederschlags dient gleichfalls der Goochtiegel. Als Waschflüssigkeit diente zunächst 1%ige, etwas ammonnitrathaltige

[1]) Heintz, Jahresbericht der Chemie 1846, 287.

[2]) Salkowski, Journal für prakt. Chemie 104 (1868) 170.

[3]) Salkowski, Berichte der chem. Gesellschaft 38 (1905) 3943.

[4]) Sendhoff, Dissertation, Münster 1904.

[5]) Stähler u. Scharfenberg, Berichte d. chem. Gesellschaft 38 (1905) 3862.

Salpetersäure, später riet jedoch Stähler[1]) zu einer noch schwächeren Lösung. Der Niederschlag wird bei 120° getrocknet, 5—10 Min. geglüht und dann gewogen. Nach Stähler kann die Fällung auch in salzsaurer Lösung durch überschüssige Phosphationen erzielt werden. L. Moser[2]) beschäftigte sich besonders mit letzterem Fall und fand hiebei, daß einerseits die Ausscheidung basischen Salzes hinderlich ist, andrerseits durch die nötige Anwendung sehr großer Flüssigkeitsmengen die Unlöslichkeit des Wismutphosphats gefährdet ist. Er kommt daher über die Anwesenheit von Chlorionen bei der Fällung des Wismuts als Phosphat zu dem gleichen Urteil wie Salkowski und Sendhoff.

L. Moser[3]) verwendet als Fällungsmittel Diammoniumphosphat in Form einer $^1/_5$ n Lösung. Die möglichst schwach salpetersaure Wismutnitratlösung wird in der Siedehitze mit Diammonphosphat unter beständigem Umrühren gefällt, wobei nur ein geringer Überschuß des Fällungsmittels angewendet werden soll. Der Niederschlag setzt sich als schweres, kristallinisches Pulver bald vollständig ab. Die Filtration kann in der Hitze oder Kälte erfolgen. Als Waschflüssigdient lediglich heißes Wasser, worin Wismutphosphat, wie Caven und Hill[4]) gezeigt haben, völlig unlöslich ist. Als Filtermaterial kann Papier oder Asbest verwendet werden, in ersterem Fall ist es ratsam, den getrockneten Niederschlag möglichst vom Filter zu entfernen, dieses für sich zu veraschen, die Asche mit einem Tropfen Salpetersäure zu befeuchten und dann samt dem Niederschlag im Porzellantiegel zu glühen.

Bezüglich einer sehr wesentlichen Bedingung, nämlich über den zulässigen Gehalt freier Säure bei der Fällung, vermißt man jegliche genauere Angabe; um vor allem darüber Aufschluß zu erhalten, wurden die folgenden Versuche angestellt:

[1]) Stähler, Chem. Zeitung 31. (1907) 615.

[2]) L. Moser, die Bestimmungsmethoden des Wismuts S. 45. Stuttgart 1909.

[3]) L. Moser, Zeitschrift für anal. Chemie, 45 (1906) 19.

[4]) Caven und Hill, Journ. Soc. Chem. Ind. 16 (1897) 29.

Versuch 11.

0,6934 gr Bi
= 1,0101 gr $BiPO_4$

Das Metall wurde in Salpetersäure gelöst, auf dem Wasserbad eingedampft, bis keine Säuredämpfe mehr weggingen und dann mit einer berechneten Menge stärkerer (3 n) Salpetersäure in ein Becherglas gespült, sodaß die Wismutnitratlösung bei einem Fällungsvolumen von 100 ccm 1 n salpetersauer war. Dann wurde in der Siedehitze mit $^1/_2$ n Diammoniumphosphatlösung gefällt und zwar wendete ich das Dreifache der nötigen Menge an. Nach dem bald erfolgten Absitzen des Niederschlags filtrierte ich durch ein Papierfilter und wusch mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Säurereaktionen. Der krystallinische Niederschlag filtriert gut, ist auch sehr bald ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser waren tadellos klar. Zur Untersuchung auf Wismut neutralisierte ich das Filtrat mit Ammoniak und leitete dann Schwefelwasserstoff ein: es fiel ein deutlicher Niederschlag von Wismutsulfid aus; das Waschwasser erwies sich als wismutfrei. Den Niederschlag glühte ich im offenen Porzellantiegel, wobei sich das Wismutphosphat anfänglich etwas grau färbte, bald aber eine rein weiße, auch nach dem Glühen beibehaltene Farbe annahm; ich glühte jedesmal ca. 10 Min. bei dunkler Rotglut:

0,9998 gr $BiPO_4$ 10 Min. geglüht mit dem Bunsenbrenner
0,9998 gr „
1,0003 gr „ deutliche Zunahme während des Wägens!
0,9998 gr $BiPO_4$
— 10,3 mgr Differenz.

Diese große Differenz rührt ohne Zweifel von der zu starken Säurekonzentration her.

Versuch 12.

0,6934 gr Bi
= 1,0101 gr $BiPO_4$

Diesmal wurde die Fällung aus nur $^1/_2$ n salpetersaurer Lösung vorgenommen. Im Filtrat fand sich auch dementsprechend weniger Wismut vor. Erhalten wurde:

1,0048 gr $BiPO_4$ 10 Min. lang bei Rotglut erhitzt
1,0044 gr „ „ „
1,0044 gr „ „ „
— 5,7 mgr Differenz.

Durch das Herabgehen in der Säurekonzentration wurde also eine wesentliche Besserung des Resultates erzielt.

Versuch 13.

0,6933 gr Bi
= 1,0100 gr Bi $BiPO_4$

Diesmal wurde versucht aus 1/5 n salpetersaurer Lösung das Wismut auszufällen, es stellte sich jedoch heraus, daß bereits bei dieser Säurekonzentration eine 1/10 n Wismutlösung nicht existenzfähig war, es hatten sich nämlich bereits erhebliche Massen von basischem Nitrat beim Verdünnen auf die eben genannten Konzentrationsverhältnisse ausgeschieden; der Versuch konnte daher auch nicht durchgeführt werden.

Versuch 14.

0,6932 gr Bi
= 1,0099 gr $BiPO_4$

Die Fällung wurde diesmal in 1/4 n salpetersaurer Lösung ausgeführt; bei dieser Säurekonzentration blieb alles Wismutnitrat in Lösung. Gefunden wurde:

1,0047
1,0043 } je 10 Min. zur Dunkelrotglut erhitzt.
1,0043

— 5,6 mgr Differenz.

Das Filtrat, das ich zufällig über Nacht stehen ließ, zeigte am nächsten Morgen einen kleinen, aber deutlichen Niederschlag: die Fällung war also auch beim Herabgehen auf das eben noch mögliche Minimum der Säurekonzentration nicht vollständig. Das Waschwasser zeigte nichts derartiges.

Versuch 15.

0,6931 gr Bi
= 1,0097 gr $BiPO_4$

Die Fällung erfolgte diesmal wieder in $^1/_4$n salpetersaurer Lösung, jedoch wurde jetzt der Niederschlag über Nacht stehen gelassen; im Filtrat konnte darnach Wismut nicht nachgewiesen werden. Gefunden wurde:

1,0058 gr $BiPO_4$
1,0062 gr „ geglüht wie vorher;
1,0058 gr „
— 3,9 mgr $BiPO_4$ Differenz. Längeres Stehenlassen ergibt also eine kleine Besserung des Resultates.

Versuch 16.

0,6934 gr Bi
= 1,0101 gr $BiPO_4$

Dieser Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie der vorhergehende. Auch diesmal erwies sich das Filtrat wie auch das Waschwasser vollkommen frei von Wismut. Gefunden wurde:

1,0069 gr $BiPO_4$
1,0068 gr „
— 3,3 mgr „

Das Resultat ist also analog Versuch 15.

Versuch 17.

0,6933 gr Bi
= 1,0100 gr $BiPO_4$

Die Fällung wurde diesmal wie bei Versuch 11 in 1n salpetersaurer Lösung vorgenommen, jedoch im Gegensatz dazu über Nacht stehen gelassen; ich fand:

1,0014 gr $BiPO_4$
1,0011 gr „
1,0011 gr „ } je 10 Min. zur Dunkelrotglut erhitzt.
— 8,9 mgr „ Differenz:

Das Resultat zeigt also gegenüber Versuch 11 eine minimale Besserung. Die Fällung aus dieser Säurekonzentration ist eben auch bei langem Stehenlassen keine quantitative mehr, wie die Prüfung des Filtrates ergab.

Versuch 18.		Versuch 19.
Diese beiden Versuche führte ich aus, um über die bereits früher gemutmasste Hygroskopizität des Wismutphosphats näheren Aufschluss zu erlangen. Die beiden Proben, im Tiegel bereits zur Konstanz geglüht, wogen:		
1,0007 gr		1,0105 gr
1,0012 gr	Nach 5 Min. Stehenlassen auf der Wage	1,0109 gr
1,0041 gr	Nach dem Stehenlassen über Nacht in der Wage	1,0132 gr
+ 3,4 mgr	Gesamtzunahme	+ 2,7 mgr

Die Hykroskopizität muss darnach wohl berücksichtigt werden.

Zusammenfassung: Die zu niedrigen Resultate bei dieser Methode, die selbst bei günstigster Wahl der Bedingungen bis zu $^1/_3$ % vom theoretischen Wert abweichen, haben bei richtiger Säurekonzentration — also $^1/_4$ n salpetersaurer bei $^1/_{10}$ n Wismutkonzentration — ihre Ursache nicht etwa in einer unvollständigen Fällung, sondern meines Erachteus liegt der Grund darin, dass wahrscheinlich nicht eine quantitative Umwandlung des Wismutnitrats in Wismutphosphat stattfindet, sondern kleine Teile als basisches Phosphat ausfallen. Diese Vermutung fand ich bestätigt in einer Angabe von Balavoine,[1]) wonach Wismut niemals eine konstante Zusammensetzung habe, vielmehr jedesmal mehr oder weniger basisch ausfalle. Ich kann daher in der Beurteilung des Wismutphosphats als Wägungsform nicht zu dem günstigen Resultat gelangen wie L. Moser[2]) der dieses Verfahren wegen seiner freilich unbestreitbaren Einfachheit und Kürze allen übrigen vorzuziehen rät. L. Moser hat allerdings seine Analysen mit kleineren Mengen ausgeführt und deshalb dürfte ihm der infolgedessen sich verringernde Fehlbetrag entgangen sein.

[1]) Balavoine, Zeitschrift für anal. Chemie 47. 611.

[2]) L. Moser, die Bestimmungsmethoden des Wismuts. Stuttgart 1909. S. 46.

III.

Abscheidung des Wismuts als basisches Karbonat und Bestimmung desselben als Oxyd.

Die noch heute allgemein angewendete Fällung des Wismuts aus salpetersaurer Lösung mit Ammonkarbonat wurde zum ersten Mal von H. Rose[1]) empfohlen. Wie Heintz[2]) feststellte, fällt hiebei neben etwas basischem Nitrat noch das basische Karbonat $(BiO)_2CO_3$ aus; das Mitausfallen des basischen Nitrats schadet nicht, da ja auch dieses, wie das basische Karbonat durch Glühen quantitativ in das Oxyd übergeführt wird. Bei Gegenwart von Chlorionen wies Arppe[3]) bereits darauf hin, dass das bei der Fällung auftretende Wismutoxychlorid beim Glühen infolge seiner Flüchtigkeit Anlass zu Verlusten gibt.

Bei meinen Versuchen verwandte ich lediglich salpetersaure Wismutlösungen.

Versuch 20.

0,6933 gr Bi
= 0,7733 gr Bi_2O_3

Das abgewogene Metall wurde in ca. 10 ccm 5,6 n Salpetersäure gelöst und die Lösung in ein grösseres Becherglas gespült. Vor dem Fällen mit der ca. 2,5 n Ammonkarbonatlösung wurde mit Ammonniak möglichst weitgehend neutralisiert bis hart an die Grenze, wo das basische Nitrat sich ausschied. Alsdann wurde bei aufgelegtem Uhrglas die Ammonkarbonatlösung zugegeben. Es schied sich zunächst das charakteristische, seidenglänzende basische Nitrat aus, das jedoch bald unter dem sich bildenden voluminösen basischen Karbonat verschwand. Den Niederschlag liess ich über Nacht stehen. Das Filter wurde mit gewöhnlichem kalten Wasser ausgewaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion; der Niederschlag wurde getrocknet, möglichst vollständig vom Filter genommen und dieses

[1]) H. Rose, Handbuch der anal. Chemie 1829.
[2]) Heintz, Zeitschrift f. anal. Chemie 4. (1893) 76.
[3]) Arppe, Jahresbericht der Chemie 1836, 311.

dann am Platindraht verascht. Bei dieser Veraschung des Filters gingen deutliche gelbe Dämpfe weg, zugleich wurde der Platindraht derart angegriffen, dass er an zwei Stellen absprang. Die Filterasche wurde mit Salpetersäure befeuchtet und das reduzierte Metall hiedurch und durch Eindampfen mit Wasser in das basische Nitrat verwandelt, das schliesslich durch Glühen — das Erhitzen geschah in derselben Weise wie beim basischen Nitrat — in das Oxyd verwandelt wurde. Nunmehr erst wurde die Hauptmenge des Niederschlags in den Tiegel gebracht, mit dem Platinspatel möglichst zerkleinert und durch Glühen in das Oxyd übergeführt. Das so gewonnene Oxyd hatte gegenüber dem aus dem basischen Nitrat erhaltenen zitronengelben eine mehr bräunlichgelbe Farbe. Gefunden wurde:

0,7688 gr Bi_2O_3
— 4,5 mgr „ Differenz.

Das Filtrat ergab bei der Untersuchung einen kleinen Niederschlag von Wismutsulfid; das Waschwasser war wismutfrei.

Versuch 21.
0,6935 gr Bi
= 0,7736 gr Bi_2O_3

Eine Änderung wurde bei diesem Versuch in der Weise vorgenommen, dass das Filter nicht am Platindraht verascht wurde, sondern nach Entfernung des Niederschlages mit 1 n Ammonnitratlösung befeuchtet wurde. Erst nach dem Trocknen wurde dann das Filter direkt im Tiegel verascht. Durch die bei Zersetzung des Ammonnitrats entstehenden Oxydationsgase sollte eine Reduktion, sowie der Bildung flüchtiger Wismutverbindungen entgegengewirkt werden. Gelbe Dämpfe traten diesmal nur in sehr geringem Masse auf. Gefunden wurde:

0,7711 gr Bi_2O_3
— 2,4 mgr „ Differenz. Filtrat wieder wismuthaltig.

Versuch 22.
0,6931 gr Bi
= 0,7730 gr Bi_2O_3

Da sich die Durchtränkung des Filters mit Ammonnitrat anscheinend bewährt hat, wurde dieser Versuch genau wie der obige durchgeführt; gefunden wurde:

0,7710 gr Bi_2O_3
— 2,0 mgr „ Differenz. Filtrat wie oben.

Versuch 23.	Versuch 24.
0,6933 gr Bi	0,6933 gr Bi
= 0,7733 gr Bi_2O_3	= 0,7733 gr Bi_2O_3

Um ev. noch günstigere Resultate zu erzielen, extrahierte ich die noch auf dem Filter befindlichen Wismutkarbonatteilchen mehrere Male mit heisser ca. 5 n Salpetersäure. Diese Lösung verwandelte ich in dem für die Hauptmenge bestimmten Tiegel auf dem Wege über das basische Nitrat in bekannter Weise in das Oxyd; ich fand:

0,7727 gr Bi_2O_3	0,7724 gr Bi_2O_3
— 0,6 mgr „ Differenz	— 0,9 mgr „

In beiden Filtraten fand sich wieder Wismut vor, und zwar ohne Zweifel mehr als den fehlenden 0,6 resp. 0,9 mgr entsprach. Die Vermutung lag daher nahe, dass der Niederschlag beim Stehen in der ammoniakalischen Flüssigkeit etwas löslich ist, andererseits aber etwas Kieselsäure aus dem Glas aufnimmt. Eine Untersuchung der beiden Wismutoxydmengen auf Kieselsäure durch Auflösen in Salzsäure, Abdampfen zur Trokne, Wiederaufnehmen mit verdünnter Salzsäure und Abfiltrieren ergab denn auch das Vorhandensein einer geringen Menge Kieselsäure; sie betrug in dem einen Versuch 0,6 mgr, im anderen 0,4 mgr SiO_2.

Versuch 25.	Versuch 26.
0,6933 gr Bi	0,6933 gr Bi
= 0,7733 gr Bi_2O_3	= 0,7733 gr Bi_2O_3

In diesen beiden Versuchen liess ich den Niederschlag nicht absitzen, sondern filtrierte bereits nach einstündigem Stehenlassen. Hiebei erwies sich das Filtrat wie auch das Waschwasser als völlig frei von Wismut, auch konnte jetzt die allenfalls in so kurzer Zeit gelöste minimale Kiesel-

säuremenge sicher keinen Einfluss auf das Resultat ausüben. Gefunden wurde:

0,7730 gr Bi_2O_3	0,7734 gr Bi_2O_3
— 0,3 mgr „	+ 0,1 mgr „

Zusammenfassung: Die Fällungen von Wismutnitratlösungen mittels Ammonkarbonatlösungen geben also sehr gute Werte unter Einhaltung folgender Bedingungen:

1. Der Niederschlag darf nicht länger als ca. eine Stunde im Fällungsgefäss verbleiben.

2. Das Filter darf nach Entfernung der Hauptmengen des getrockneten Niederschlages nicht mit den noch anhaftenden Teilen direkt verascht werden, sondern man muss diese Wismutrestchen mit heisser Salpetersäure vom Filter weglösen und diese Lösung in dem zur Aufnahme der Hauptmenge bestimmten Porzellantiegel nach der früher beschriebenen Methode in das Oxyd überführen.

IV.

Abscheidung und Bestimmung des Wismuts als Wismutsulfid.

Diesen Abschnitt behandelte ich in zwei Teilen: Im ersten beschäftigte ich mich mit Wismutsulfid als Bestimmungsform und im zweiten unterzog ich die Abscheidungsverhältnisse des Wismuts aus salzsaurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff einer näheren Untersuchung.

a) Wismutsulfid als Wägungsform.

Nachdem H. Pfaff[1]) als erster vorgeschlagen hatte die Fällung des Wismuts in salzsaurer Lösung auszuführen, das Sulfid bei 100° zu trocknen und dann zu wägen, fügte Rose[2]) dieser summarischen Anleitung hinzu, dass die

[1]) H. Pfaff, Handbuch der anal. Chemie 1821.

[2]) Rose, Handbuch der anal. Chemie 1829. Jahresbericht der Chemie 1853 S. 669.

Lösung nicht zu sauer sein dürfe, wenn alles Wismut gefällt werden soll. Rose fand bereits, dass bei Anwendung des Wismutsulfids als Wägungsform mehrere Schwierigkeiten auftreten: so wollte er infolge der leichten Oxydierbarkeit des Niederschlags beim Trocknen den Sulfidniederschlag weiterbehandeln, indem er diesen in Salpetersäure löste, das Wismut mit Ammonkarbonat fällte und als Oxyd bestimmte. Auch dass dem Wismutsulfidniederschlag Schwefel beigemengt war, war ihm bereits bekannt und diesen suchte er durch Erhitzen des Sulfids im Wasserstoffstrom zu entfernen; jedoch war hiebei sehr leicht eine teilweise Reduktion zu Metall zu befürchten.

Einen anderen Weg zur Entfernung des überschüssigen Schwefels im Wismutsulfidniederschlag gibt Löwe[1]) an, nämlich die Extraktion mittels Natriumsulfid. Das Verfahren ist jedoch wegen seiner Umständlichkeit sehr zeitraubend und wenig empfehlenswert. Löwe selbst macht daher den Vorschlag, das Wismutsulfid weiter zu behandeln; er löst es nämlich in verdünnter Salpetersäure, fällt zunächst mit Baryumnitrat die entstandenen SO_4 Ionen heraus, scheidet im Filtrat durch Eindampfen mit Wasser das Wismut als basisches Salz ab und führt dieses durch Glühen in das Oxyd über.

Einen ähnlichen Vorschlag hatte bereits früher Jacquelain[2]) gemacht, der das Wismutsulfid ebenfalls in Salpetersäure löste, jedoch aus dieser Lösung das Wismut mit Kalilauge fällte.

Diese Vorschläge übertrifft an Kürze entschieden das Verfahren von Thürach[3]), der das Sulfid einfach zuerst im bedeckten, dann im offenen Tiegel erhitzt und glüht und so eine Überführung in das Oxyd erreichen will. Wie jedoch Moser[4]) in seinem schon öfter zitierten Werke angibt, ist dieses Verfahren zu verwerfen, da hiebei immer

[1]) Löwe, Journal für prakt. Chemie 77, 1859, 73 u. 74. 1858. 345.
[2]) Jacquelain, Anal. Chim. Phys. (2) 28. 1837. S. 113.
[3]) Thürach, Journ. für prakt. Chemie (N. F) 14. 1876. 315.
[4]) Moser, die Best.-Meth. d. Wismuts. Stuttgart 1909. S. 47 u. 49.

Sulfat entsteht, das sich nicht quantitativ in das Oxyd überführen lässt; einige orientierenden Versuche meinerseits bestätigten dieses Behauptung.

Zu einem ähnlichen Urteil gelangte ich über eine andere Methode von Rose[1]), welche nämlich die Überführung des Sulfids durch Schmelzen mit Cyankalium in das Metall bezweckt. Da einerseits durch die Schmelze der Porzellantiegel sehr stark korrodiert wurde und andererseits es nur selten gelingt, ein homogenes, nicht durch eingeschlossene Silikatteilchen verunreinigtes Schmelzprodukt zu erhalten ist diese Methode ebenfalls zu verwerfen.

Moser rät, das Sulfid in das Phosphat überzuführen. Die bei der Oxydation mit Salpetersäure entstandenen SO_4 Ionen brauchen dabei nicht abgeschieden zu werden, da sie bei Fällung mit Phosphorsäure nicht störend wirken.

Soll das Sulfid selbst als Bestimmungsform dienen, so äussert sich derselbe Autor übereinstimmend mit den Angaben von Treadwell[2]): der überschüssige Schwefel im Wismutsulfid kann durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden. Der Niederschlag wird zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und dann der Reihe nach mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther behandelt. Bei 100°, höchstens 105° wird getrocknet und dann gewogen; keinesfalls darf diese Temperatur wegen der Oxydationsgefahr überschritten werden.

Die Literaturzusammenstellung zeigt also, dass Wismutsulfid nicht ohne weiteres sich als Wägungsform eignet. Die vielen angegebenen Methoden sind teils unzuverlässig, teils zu zeitraubend, als dass sie sich in der praktischen Analyse anwenden liessen. Ich suchte mich daher mit den Eigenschaften des Wismutsulfids in dieser Richtung bekannt zu machen und verfuhr hiebei nach folgendem Verfahren: eine abgewogene Menge des Metalls wurde in Salpetersäure gelöst und durch dreimaliges Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure in das Chlorid verwandelt. Dieses wurde

[1]) Rose, Annal. der Physik 91. 1854. 104; 110; 1860; 136.
[2]) Treadwell, Lehrbuch der anal. Chemie II. S. 132.

dann unter nachstehenden Bedingungen gefällt: die Flüssigkeitsmenge war in Bezug auf Wismut 1/10 n, in Bezug auf Salzsäure 1 n. Die Fällungstemperatur betrug 70°; ein rascher Schwefelwasserstoffstrom wurde 20 Min. eingeleitet. Unter diesen Bedingungen ergab sich, wie ich durch Vorversuche festgestellt hatte, eine quantitative Fällung. Der Niederschlag ist hiebei schön körnig, setzt sich leicht zu Boden und ist sehr gut filtrierbar. Er wurde auf einem Siebröhrchen mit eingeschliffenem Siebplättchen durch Absaugen mittels der Saugpumpe gesammelt. Das Siebröhrchen kann mit einem eingeschliffenen Deckel verschlossen werden oder behufs Erhitzung des Niederschlages in einem indifferenten Gasstrom zum Durchleiten des letzteren mit einem sog. Aufsatzröhrchen versehen werden. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion ausgewaschen, dann wird der überschüssige Schwefel durch Schwefelkohlenstoff weggebracht, dieser seinerseits wieder mit kaltem Alkohol verdrängt und schliesslich mit heissem Alkohol die Schwefelprobe angestellt. Getrocknet wurde der Niederschlag bei 110°, da ich festgestellt hatte, dass erst beim Erhitzen über 120° Oxydation zu befürchten ist.

Versuch 27.

0,6634 gr Bi
= 0,8168 gr Bi_2S_3

Die erhaltenen Alkoholwaschflüssigkeiten wurden auf Wismut untersucht durch Eindampfen, Aufnehmen des etwaigen Rückstandes mit warmer verdünnter Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff: Es zeigte sich kein Wismutniederschlag. Analog wurde die Schwefelkohlenstoffflüssigkeit behandelt und auch hier fand sich kein Wismut vor, beim Eindampfen blieb lediglich der herausgewaschene Schwefel in Gestalt gelbbrauner Kügelchen zurück. Ebenso erwies sich das zur Verdrängung der Salzsäure benötigte Wasser (ca. 400 ccm) vollkommen frei von Wismut. Der Niederschlag wurde im Thermostaten getrocknet. Ich fand:

1,1174 gr Bi_2S_3 1 h bei 110° getrocknet
0,8269 gr „ „ „ „ „
0,8259 gr „ „ „ „ „
0,8259 gr „ „ „ „ „
+ 9,1 mgr „ Differenz.

Wie der Unterschied zwischen der ersten und zweiten Wägung zeigt, wird durch einstündiges Erhitzen das Wasser, das vom Niederschlage festgehalten wird, nur sehr unvollkommen entfernt. Nachdem Gewichtskonstanz erreicht war, ist also das Resultat noch um 9,1 mgr zu hoch; der Fehler beträgt somit über 1 %. Ich glaubte dieses Ergebnis auf einen zu hohen Chlorgehalt zurückführen zu sollen und bestimmte diesen in folgender Weise:

Der Niederschlag wurde in einem Kölbchen durch zutropfende, eigens zu diesem Zweck hergestellte konzentrierte chlorfreie Salpetersäure zersetzt. Die Zersetzungsgase, die das Chlor enthielten, wurden in einer mit Wasser gefüllten U-Röhre aufgefangen und zur vollständigen Absorbtion des Chlors noch durch zwei mit chlorfreier Kalilauge gefüllte Kölbchen geleitet. Da Chlor grösstenteils als solches überging, wurde, um eine quantitative Fällung mit Silbernitrat zu erzielen, dasselbe in der U-Röhre mit Ammoniak, das in der Kalilauge befindliche mit schwefliger Säure zu Chlorid reduziert. Die Gesamtsumme des gefundenen Chlorsilbers betrug 2,1 mgr = 0,5 mgr Cl; von diesem halben Milligramm Chlor kommt jedoch nur die Hälfte als Resultat erhöhend in Betracht, da die andere Hälfte zur Kompensation des vom Chlor ersetzten Schwefels dient. Der Chlorgehalt des Niederschlages kann also unmöglich an dem 1 %igen Überschuss schuld sein, er ist vielmehr so minimal, dass er nicht in Rechnung gezogen zu werden braucht.

Versuch 28.

0,6956 gr Bi
= 0,8565 gr Bi_2S_3

Diesmal wurde auf die Asbestschicht des Siebröhrchens ein durchlochtes Plättchen noch aufgelegt und erst hierauf

der Niederschlag gebracht. Dadurch wurde, ohne Zerstörung der Asbestschicht befürchten zu müssen, das Umrühren des Niederschlages ermöglicht, wodurch viel weniger Waschwasser beim Verdrängen der Salzsäure benötigt wurde. Allerdings erforderte diese Änderung auch mehr Zeit. Auch diesmal waren sowohl das Waschwasser als auch der gebrauchte Alkohol und Schwefelkohlenstoff frei von Wismut. Gefunden wurde:

0,8634 gr Bi_2S_3 $1^1/_2$ h bei 110° getrocknet
0,8628 gr „ 1 h „ „ „
0,8628 gr „ 1 h „ „ „

Es empfiehlt sich also die erste Erhitzung im Trockenschrank auf $1^1/_2$ Stunden auszudehnen, wodurch bereits nach dem zweiten Erhitzen ein konstant bleibender Niederschlag erhalten wird. Auch diesmal war das Resultat wieder zu hoch. Die Differenz betrug 6,3 mgr Bi_2S_3. Der Chlorgehalt wurde in derselben Weise bestimmt wie beim vorigen Versuch; ich fand 2,0 mgr AgCl = 0,5 mgr Cl.

Versuch 29.

0,6926 gr Bi
= 0,8528 gr Bi_2S_3

Sämtliche Waschflüssigkeiten waren frei von Wismut. Um das Wismutsulfid höher erhitzen zu können, leitete ich über dasselbe getrocknetes Kohlensäuregas. Auf diese Weise konnte der Niederschlag ziemlich stark erhitzt werden, ohne dass Oxydation desselben eintreten konnte. Zuerst wurde das Sulfid wieder im Trockenschrank erhitzt. Ich fand:

				Differenz:
0,8601 gr	Bi_2S_3	$1^1/_2$ h bei	110° erhitzt.	+ 7,3 mgr
0,8579 gr	„	1 h „	150° „	+ 5,1 mgr
0,8566 gr	„	„ „	200° im CO_2 Strom	+ 3,8 mgr
0,8558 gr	„	„ „	250° „ „	+ 3,0 mgr
0,8550 gr	„	„ „	260° „ „	+ 2,2 mgr.

Am Aufsatzröhrchen zeigte sich jetzt ein gelber Beschlag. Eine höhere Temperatur — schon die letzte konnte nicht dauernd und genau beibehalten werden — liess der primitive, nur mit einfachen Blechwänden versehene Trocken-

ofen nicht zu; er wurde deshalb mit starkem Abestpapier umkleidet und nunmehr der Niederschlag weiter erhitzt:

				Differenz:
0,8528 gr Bi_2S_3	1h bei	300° im CO_2 Strom		0,0 mgr
0,8523 gr „	„ „	ca. 310° „	„ „	— 0,5 mgr.

Versuch 30.

0,6936 gr Bi
= 0,8540 gr Bi_2S_3

Da sich bei den letzten Erhitzungen das Thermometer nicht mehr verlässlich gezeigt hat, wurde von jetzt an ein mit Stickstoff gefülltes Quecksilberthermometer verwendet. Ausserdem wurde zur Untersuchung der beim Erhitzen des Niederschlags entweichenden Produkte an den Aufsatz des Siebröhrchens ein U-Rohr angeschlossen, das mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllt war. Sowohl Ammoniak als Wasserstoffsuperoxyd waren vollständig chlorfrei. Ich fand:

$1^1/_2$h bei 110° erhitzt im Trockenschrank: Differenz:
0,8659 gr Bi_2S_3 + 11,9 mgr

1h „ 250° „ „ CO_2 Strom:
0,8554 gr „ + 1,4 mgr

Die eine Hälfte des U-Röhren-Inhaltes wurde auf Schwefelsäure, die andere auf Chlor geprüft: Schwefelsäure wurde in sehr grosser Menge nachgewiesen, degegen Chlor nur in Spuren. Die durch das Erhitzen auf 250° erzielte Abnahme von 10,5 mgr ist also fast ausschliesslich auf den weggehenden überschüssigen Schwefel zurückzuführen. Auch das Verbindungsrohr zwischen Aufsatz und U-Rohr zeigte einen schwachen Schwefelbeschlag. Beim weiteren Erhitzen erhielt ich:

		Differenz:
1h auf 300° im CO_2 Strom erhitzt:	0,8535 gr Bi_2S_3	— 0,5 mgr
1h „ „ „ „ „ „	0,8533 gr „	— 0,7 mgr
1h „ „ „ „ „ „	0,8529 gr „	— 1,1 mgr
1h „ „ „ „ „ „	0,8523 gr „	— 1,7 mgr
1h „ „ „ „ „ „	0,8522 gr „	— 1,8 mgr.

Nach jedesmaligem Erhitzen wurde die Vorlage untersucht; in jedem Falle liess sich Schwefelsäure nachweisen,

Chlor jedoch nur einmal und auch da nur spurenweise. Um etwaige Fehler durch Mitwiegen der Kohlensäure im Siebröhrchen zu vermeiden, entfernte ich diese durch Evakuieren des Exsiccators. Zum Schluss erhitzte ich den Niederschlag nochmals eine Stunde auf 340° und fand:

0,8453 gr Bi_2S_3 Differenz: — 8,7 mgr.

Nach diesem Versuch zeigte sich am Aufsatzröhrchen, wie auch schon einige Male früher eine deutliche Sublimation des Wismutsulfids.

Aus diesen Erhitzungsversuchen geht hervor, dass für Wismutsulfid ca. 300° die Temperatur ist, bei der der überschüssige, die Plus-Resultate verursachende Schwefel, der jedoch durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff nicht entfernt werden kann, sicher schon vollkommen weggegangen ist, sodann, dass aber in der Nähe dieser Temperatur bereits Sublimation des Wismutsulfids zu befürchten ist.

Versuch 31.

0,6936 gr Bi
= 0,8540 gr Bi_2S_3

In diesem Versuch wurde lediglich wieder eine Chlorbestimmung ausgeführt, gefunden wurde:

2,4 mgr AgCl = 0,6 mgr Cl, fast genau entsprechend den früheren Bestimmungen.

Versuch 32.

0,6934 gr Bi
= 0,8537 gr Bi_2S_3

Um sicher zu sein, ob das Asbestfilter beim Erhitzen auf die höheren Temperaturen nicht im Gewicht abnimmt, wurde ein zur Aufnahme des Wismutniederschlags bereit gestelltes Siebröhrchens nacheinander je 1h lang auf 101°, 200°, 300° erhitzt und jedesmal gewogen; die Wägungen ergaben jedesmal dieselbe Zahl; das Asbestfilter kann also unbedenklich den von mir angewandten Temperaturen ausgesetzt werden. Beim Erhitzen des Niederschlags fand ich:

		Differenz:
$1^1/_2$h bei 110° erhitzt	0,8633 gr Bi_2S_3	+ 9,6 mgr

Nunmehr erhitzte ich sofort auf 270° und zwar 2h lang:

2h bei 270—280° erhitzt 0,8538 gr Bi_2S_3 + 0,1 mgr

Diesmal erhielt ich also sofort fast das theoretische Resultat:

Die Vorlage war frei von Wismut, sie enthielt lediglich Schwefelsäure, im Ansatzröhrchen zeigte sich ein schwacher, jedoch deutlich als solcher nachweisbarer Wismutbeschlag; da dieser jedoch mitgewogen wurde, ist er ja für die Analyse nicht verloren. Im Verbindungsrohr fand sich kein Wismut; ich erhitzte nochmal:

2h bei 270—280° 0,8537 gr Bi_2S_3 0,0 mgr
2h „ „ „ 0,8537 gr „ 0,0 mgr

Ich hatte also Gewichtskonstanz erhalten. Wismut war nicht in der Vorlage; jedoch fand ich auffallender Weise einen geringen Gehalt an Schwefel; ohne Zweifel rührt dies davon her, dass im Verbindungsröhrchen sich noch vom vorhergehenden Erhitzen geringe Mengen von Schwefel als feines Sublimat befanden, die dann beim nachfolgenden Erhitzen noch in die Vorlage hineinsublimierten.

Versuch 33.

0,6933 gr Bi
= 0,8535 gr Bi_2S_3.

Dieser Versuch wurde in gleicher Weise wie der vorige durchgeführt. Ich fand:

1½h bei 110° erhitzt 0,8619 gr Bi_2S_3 + 8,4 mgr
2h „ 270° „ 0,8532 gr „ — 0,3 mgr.

Die Sublimation im Ansatzröhrchen trat bereits in den ersten 5 Min. dieser Temperatur ein, etwas reichlicher als beim vorigen Versuch; ich erhitzte nochmals:

2h bei 270—280° erhitzt 0,8531 gr Bi_2S_3 — 0,4 mgr
2h „ „ „ „ 0,8531 gr „ — 0,4 mgr

Auch hier fand ich trotz der Gewichtskonstanz wieder Schwefel in der Vorlage.

Versuch 34.

0,6933 gr Bi
= 0,8535 gr Bi_2S_3

Versuchsdurchführung wie zuvor; gefunden wurde:

$1^1/_2{}^h$	bei 110^0	erhitzt	0,8606 gr Bi_2S_3	+ 7,1 mgr
1^h	„ $270–280^0$	„	0,8534 gr „	— 0,1 mgr
1^h	„ „	„ „	0,8531 gr „	— 0,4 mgr
1^h	„ „	„ „	0,8531 gr „	— 0,4 mgr

Versuch 35.

0,6933 gr Bi

= 0,8535 gr Bi_2S_3

Bei diesem Versuch wurde das Auswaschen des Wismutsulfides mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol weggelassen, in der Annahme, dass der durch diese Waschflüssigkeit entfernbare Schwefel auch beim Erhitzen des Niederschlages weggebracht werden müsse. Ich trocknete zunächst wieder bei 110^0 vor, jedoch ohne zu wägen und erhielt:

2^h	bei $270–280^0$	erhitzt	0,8533 gr Bi_2S_3 — 0,2 mgr
„	„ „	„ „	0,8533 gr „ — 0,2 mgr

Das erhaltene Resultat ist also wiederum sehr befriedigend.

Aus den Versuchen 27—35 geht also hervor, dass der Wismutsulfidniederschlag längere Zeit — bei den grossen von mir angewandten Mengen also 2^h — auf $270–280^0$ erhitzt werden muss, um allen überschüssigen Schwefel zu entfernen; eine Sublimation des Wismutsulfids ist dabei nicht zu befürchten, da die geringen etwa sublimierenden Mengen sich am Aufsatzröhrchen niederschlagen, Verluste somit fast gänzlich ausgeschlossen sind. Die nach dieser Methode erzielten Resultate sind sehr brauchbar und die Bestimmung kann zudem durch das Wegfallen des Auswaschens mit Schwefelkohlenstoff wesentlich abgekürzt werden.

Nach dieser Methode wollte ich in Zukunft das Wismut bestimmen, doch schien es zuvor empfehlenswert, das Verfahren auf seine Empfindlichkeit zu prüfen, d. h. festzustellen, bis zu welcher Verdünnung Wismut in 1 n salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff[1]) gefällt und in der erwähnten Weise bestimmt werden kann.

[1]) Bei 70^0.

1. Wismutkonzentration $\frac{1}{10}$ n.

Versuch 36.	Versuch 37.
0,6936 gr Bi	0,6934 gr Bi
= 0,8540 gr Bi_2S_3	= 0,8537 gr Bi_2S_3

In beiden Versuchen wurde also das Sulfid im Thermostaten ca. $1^1/_2{}^h$ vorgetrocknet und dann langsam im Kohlensäurestrom auf 270—280° gebracht, auf welcher Temperatur es dann je 2^h gehalten wurde; ich fand:

0,8538 gr Bi_2S_3	0,8532 gr Bi_2S_3
0,8537 gr „	0,8532 gr „
— 0,3 mgr Differenz	— 0,5 mgr.

Es kann also nach der zweiten Erhitzung fast sicher Gewichtskonstanz erzielt werden.

2. Wismutkonzentration $\frac{1}{100}$ n

Versuch 38.	Versuch 39.
0,0693 gr Bi	0,0693 gr Bi
= 0,0853 gr Bi_2S_3	= 0,0853 gr Bi_2S_3.

Bei dieser viel geringeren Niederschlagsmenge genügte zur Vertreibung des Schwefels ein je einstündiges Erhitzen auf 270°; gefunden wurde:

0,0850 gr Bi_2S_3	0,0852 gr Bi_2S_3
0,0850 gr „	0,0851 gr „
— 0,3 mgr Differenz	0,0851 gr „
	— 0,2 mgr Differenz.

Der Niederschlag begann nach ca. 10" sich zu bilden; die Fällung war eine vollständige; der Niederschlag wurde diesmal nach dem Auswaschen mit Wasser sofort, ohne Vortrocknung auf 270° erhitzt; im einen Fall zeigte sich ein minimaler Beschlag von Wismutsulfid im Aufsatzröhrchen; gewogen konnte dieses Sublimat nicht werden: nach dem Weglösen desselben vom Röhrchen wog dieses ebensoviel als mit dem Beschlag.

3. Wismutkonzentration $\frac{1}{1000}$ n.

Versuch 40.	Versuch 41.
0,0071 gr Bi	0,0069 gr Bi
= 0,0087 gr Bi_2S_3	= 0,0085 gr Bi_2S_3.

Der Niederschlag erscheint ca. nach 30", er war natürlich sehr gering und bedeckte daher nur in sehr dünner Schicht das Asbestfilter, so ist es auch nicht zu vermeiden, dass etwas Asbest vom Filter abgeschwemmt wird; das Trocknen erfolgte bei dieser geringen Sulfidmenge bei 110° und zwar erhitzte ich je 1h lang, gefunden wurde:

0,0085 gr Bi_2S_3	0,0082 gr Bi_2S_3
0,0085 gr „	0,0082 gr „
— 0,2 mgr Differenz	— 0,3 mgr Differenz.

4. Wismutkonzentration $\frac{1}{10000}$ n.

Versuch 42.	Versuch 43.
0,0007 gr Bi	0,0006 gr Bi
= 0,0008 gr Bi_2S_3	= 0,0007 gr Bi_2S_3.

Die Sulfid-Ausscheidung begann nach 1 Min. und erzeugte eine gleichmässige hellgraue Färbung der Lösung. Auf dem Filter war der Niederschlag als ganz feines, schwärzliches Pulver sichtbar. Jedoch beim Wägen zeigte sich eine überraschende Tatsache; ich fand nämlich, dass in beiden Fällen das Siebröhrchen mit Niederschlag weniger wog als zuvor ohne diesen. Es war eben durch das Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags mehr Asbest von der dünnen Asbestschicht weggerissen worden als der ganze Niederschlag wog.

Versuch 44.	Versuch 45.
0,0007 gr Bi	0,0006 gr Bi
= 0,0008 gr Bi_2S_3	= 0,0007 gr Bi_2S_3.

Bei diesem Versuchspaar wurde im Siebröhrchen eine dickere Asbestschicht angewendet, ausserdem wurde, um dieselbe besser zu schützen, noch ein Porzellansiebplätt-

chen auf den Asbest aufgelegt; ich trocknete je 1h bei 110° und fand:

0,0004 gr Bi_2S_3	0,0002 gr Bi_2S_3
0,0004 gr „	0,0002 gr „
— 0,4 mgr Differenz	— 0,5 mgr Differenz.

Es ist also durch diese Massregel immerhin eine Besserung erzielt worden.

Zusammenfassung: Grössere Wismutmengen, etwa von 20 mgr an aufwärts lassen sich also jederzeit rasch und sicher als Sulfid nach der von mir beschriebenen Methode bestimmen. Je nach der Menge des Niederschlags muss 1—2h bei 270—280° erhitzt werden; so genügt, um einen Anhaltspunkt zu geben, bei Mengen von $\frac{1}{10}$ gr abwärts zweimaliges einstündiges Erhitzen um fast genaue Gewichtskonstanz zu erhalten. Eine quantitative Fällung kann mit Schwefelwasserstoff unter den schon früher genannten Bedingungen noch bei $\frac{1}{10000}$ n Wismutkonzentration erreicht werden. Jedoch derartig geringe Mengen nach dieser Methode zu bestimmen, würde ich nicht raten: der Grund für die ungenauen hiebei erhaltenen Resultate liegt in den technischen Schwierigkeiten und in der Natur des Asbestfilters, dessen Fasern wohl durch aufsitzende grössere Niederschläge einen wirksamen Schutz gegen das Mitgerissenwerden durch die Flüssigkeit erhalten, während dies natürlich bei so minimalen Mengen nicht der Fall ist.

Die Erhitzung der Niederschläge dieser Versuchsreihe wurde in einem von der mechanischen Werkstätte von Rehnitz-München gefertigten Ofen vorgenommen; derselbe besitzt eine doppelte Aluminiumwand, auswechselbaren Kupferboden und Luftdurchzugsröhren; er ermöglicht bei geringem Volumen und grosser Handlichkeit eine bedeutende Gasersparnis.

b) Über die Abscheidung des Wismuts aus salzsaurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff.

Um das Verhalten salzsaurer Wismutlösungen gegen Schwefelwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen systematisch zu prüfen, wurden vier Versuchsreihen angestellt, unter Anwendung zweier verschiedener Wismutkonzentrationen — $\frac{1}{10}$ n und $\frac{1}{1000}$ n — und zweier verschiedener Schwefelwasserstoffgeschwindigkeiten, nämlich des raschen Stroms — ca. 1 l pro 1 Min. — und des langsamen Stroms — ca. 10—15 ccm pro 1 Min. — Der angewendete Schwefelwasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat erzeugt aus Salzsäure und reinem Schwefeleisen, das so wenig metallisches Eisen enthielt, dass das entwickelte Gas nur 1—2% Verunreinigungen aufwies. Die Messung der Stromgeschwindigkeit erfolgte mittels des Edelmannschen Differentialmanometers.[1])

Die Bestimmung der in Lösung bleibenden Wismutmengen wurde, wie folgt, durchgeführt:

Der Niederschlag wird abfiltriert durch ein Papierfilter und, ebenso wie das Fällungsgefäss, mit einem Waschwasser von derselben Beschaffenheit wie die Fällungsflüssigkeit, — also dieselbe Salzsäurekonzentration, Temperatur, gesättigt mit Schwefelwasserstoff — ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden dann durch Verdünnung mit Wasser oder durch Ammoniakzugabe auf 1 n salzsaure Konzentration gebracht und nunmehr das in Lösung gebliebene Wismut bei 70° herausgefällt; die Bestimmung erfolgte dann in der von mir pag. 30—31 geschilderten Weise. Nur in den Fällen wurde hievon eine Ausnahme gemacht, wo entweder der Niederschlag oder die im Filtrat gebliebene Menge sehr gering war, sodass die bei Versuch 42—44 beobachteten Schwierigkeiten zu befürchten waren. Es wurde dann diese kleine Menge auf das Papierfilter gebracht, in Salzsäure gelöst, nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffes mit

[1]) Meteorolog. Zeitschr. 1896 Sept. S. 332; Taf. 8, Fig. 1.

Ammoniak gefällt, dieser Niederschlag wiederum in Salpetersäure gelöst und durch Eindampfen mit Wasser in basisches Nitrat verwandelt und schliesslich als Oxyd gewogen.

Als Induktionszeit bezeichne ich im Folgenden dasjenige Zeitintervall, welches vom Beginn des Einleitens des Schwefelwasserstoffs bis zum Auftreten des ersten bemerkbaren Sulfidniederschlages verstreicht.

Konstant blieb bei allen Versuchen die Einleitungsdauer des Schwefelwasserstoffs; sie betrug 1 Stunde.

Verwendet wurde die pag. 4 erwähnte Wismutchloridlösung.

1. Versuchsreihe: Konstant blieb:

a) Die Wismutkonzentration $\frac{1}{10}$ n (= 0,8572 gr Bi_2S_3 in 100 ccm);

b) der rasche Schwefelwasserstrom (1 L pro 1 Min.)

a) Fällungen aus 1n salzsaurer Konzentration.

Da bereits durch meine früheren Versuche feststeht, dass bei 70° vollkommene Fällung eintritt, konnte ich auf die experimentelle Kontrolle des Einflusses niedrigerer Temperaturen verzichten.

Versuch 46 und 47. Fällungstemperatur 80°.

Der Niederschlag erscheint sofort, ist schön schwarzbraun, krystallinisch, sitzt gut ab und filtriert auch sehr rasch; die Fällung ist quantitativ.

Versuch 48 und 49. Fällung bei Siedetemperatur.

Der Niederschlag erscheint sofort, wird rach körnig und lässt sich gut filtrieren, im Filtrat blieben 2,0 mgr bezw. 1,6 mgr Bi_2S_3 gelöst.

b) Fällungen aus 2n salzsaurer Lösung.

Versuch 50 und 51. Fällungstemperatur 20°.

Der anfangs sehr voluminöse Niederschlag setzt sich später gut ab und ist auch leicht filtrierbar. Die Filtrate waren klar und frei von Wismut.

Versuch 52 und 53. Fällungstemperatur 40°.

Der sofort eintretende Niederschlag wird bald körnig und ist gut filtrierbar; die klaren Filtrate enthielten kein Wismut.

Versuch 54 und 55. Fällungstemperatur 60°.

Die Fällungserscheinungen sind die gleichen wie vorher; das Filtrat des einen Versuchs erwies sich als vollkommen frei von Wismut, während beim anderen nach der Verdünnung und Einleitung von Schwefelwasserstoff eine minimale Trübung entstand.

Versuch 56 und 57. Fällungstemperatur 80°.

i = 5sec., im Filtrat des körnigen und gut filtrierenden Niederschlags fand ich 2,9 mgr, bezw. 4,2 mgr Bi_2S_3.

Versuch 58 und 59. Fällung bei Siedetemperatur.

i = ½ Min.; der Niederschlag ist körnig und gut filtrierbar, in den Filtraten fand ich 34,2 mgr bezw. 32,1 mgr Bi_2S_3.

c) Fällungen aus 3n salzsaurer Lösung.

Versuch 60 und 61. Fällungstemperatur 0°.

Der Niederschlag erscheint sofort, ist sehr voluminös, von typischer Schokoladefarbe, setzt sich schlecht zu Boden, ist jedoch gut filtrierbar; die Filtrate erwiesen sich frei von Wismut.

Versuch 62 und 63. Fällungstemperatur 20°.

Fällungserscheinungen wie vorher; in den klaren Filtraten fand sich 1,2 mgr bezw. 0,8 mgr Bi_2S_3.

Versuch 64 und 65. Fällungstemperatur 40°.

i = 15sec.; der Niederschlag ist braunschwarz, setzt sich gut ab und filtriert gut; im Filtrat befanden sich 5,2 mgr bezw. 5,0 mgr Bi_2S_3.

Versuch 66 und 67. Fällungstemperatur 60°.

i = ½ Min.; der Niederschlag hat schwarze Farbe und ist noch besser körnig; im Filtrat waren 50,5 mgr bezw. 55,1 mgr Bi_2S_3.

Versuch 68 und 69. Fällungstemperatur 80°.

i = 3 Min.; Fällungserscheinungen wie oben; im Filtrat waren 580,8 mgr bezw. 583,9 mgr Bi_2S_3.

Versuch 70. Fällung bei Siedetemperatur.

Eine Fällung trat nicht ein.

d) Fällungen aus 4n salzsaurer Lösung.

Versuch 71 und 72. Fällungstemperatur 0°.

i = 12sec.; der Niederschlag ist schwammig und setzt sich schlecht ab, ist jedoch gut filtrierbar. Im Filtrat blieben 31,2 mgr bezw. 28,9 mgr Bi_2S_3

Versuch 73 und 74. Fällungstemperatur 20°.

i = 1 Min.; Erscheinungen wie vorhergehend; im Filtrat blieben 45,1 mgr bezw. 44,6 mgr Bi_2S_3.

Versuch 75 und 76. Fällungstemperatur 40°.

i = 12 Min. bezw. 10 Min.; der geringe Niederschlag ist körnig und schwarz; im Filtrat blieben 835,4 mgr bezw. 827,7 mgr Bi_2S_3.

Versuch 77 und 78. Fällungstemperatur 60°.

In den beiden Versuchen trat nach ca. $^1/_2$ h eine schwache, hellbräunliche, nicht filtrierbare Trübung auf.

Versuch 79. Fällungstemperatur 80°.

Die Lösung blieb vollkommen klar.

e) Fällungen aus 5n salzsaurer Lösung.

Versuch 80 und 81. Fällungstemperatur 0°.

i = 6 Min.; der Niederschlag ist braun, feinpulvrig und gut filtrierbar; im Filtrat blieben: 846,9 mgr bezw. 850,0 mgr B_2S_3.

Versuch 82. Fällungstemperatur 20°.

Die Lösung blieb vollkommen klar.

f) Fällungen aus 6n salzsaurer Lösung.

Versuch 83. Fällungstemperatur 0°.

Die Lösung blieb vollkommen klar.

2. Versuchsreihe: Konstant blieb:

a) Die Wismutkonzentration: $\frac{1}{10}$ n (= 0,8572 gr Bi_2S_3 in 100 ccm)

b) Der langsame Schwefelwasserstoffstrom (10—15 ccm pro 1 Min.).

a) Fällungen aus 1n salzsaurer Lösung.

Versuch 84. Fällungstemperatur 60°.

Der sofort auftretende Niederschlag ist sehr voluminös, lässt sich jedoch leicht filtrieren. Die Fällung ist vollständig.

Versuch 85. Fällungstemperatur 80°.

Fällungserscheinungen wie vorher, Filtrat wismutfrei.

Versuch 86 und 87. Fällung bei Siedetemperatur.

Der sofort auftretende, ebenfalls ziemlich voluminöse Niederschlag setzt sich gut ab und ist leicht filtrierbar; im Filtrat blieben 30,8 mgr bezw. 35,0 mgr Bi_2S_3.

b) Fällungen aus 2n salzsaurer Lösung.

Versuch 88. Fällungstemperatur 20°.

Der sofort ausfallende, schwarze und flockige Niederschlag ist gut filtrierbar; die Fällung ist quantitativ.

Versuch 89 und 90. Fällungstemperatur 40°.

Fällungserscheinungen wie vorher, im Filtrat blieben: 2,6 mgr bezw. 3,2 mgr Bi_2S_3.

Versuch 91 und 92. Fällungstemperatur 60°.

Fällungserscheinungen wie vorher, im Filtrat blieben: 19,6 mgr bezw. 21,3 mgr Bi_2S_3.

Versuch 93 und 94. Fällungstemperatur 80°.

i = ½ Min.; der Niederschlag ist schwarz, flockig, gut absitzend; im Filtrat blieben: 559,5 mgr bezw. 564,6 mgr Bi_2S_3.

Versuch 95 und 96. Fällung bei Siedetemperatur.

In beiden Fällen blieb die Lösung vollkommen klar.

c) Fällungen aus 3n salzsaurer Lösung.

Versuch 97 und 98. Fällungstemperatur 0°.

Der Niederschlag erscheint sofort, ist sehr voluminös, schwarz und gut filtrierend. Im Filtrat blieben: 4,1 mgr bezw. 5,0 mgr Bi_2S_3.

Versuch 99 und 100. Fällungstemperatur 20°.

Fällungserscheinungen wie vorher. Im Filtrat blieben: 120,1 mgr bezw. 122,5 mgr Bi_2S_3.

Versuch 101 und 102. Fällungstemperatur 40°.

i = 10sec.; die übrigen Fällungserscheinungen wie vorher, im Filtrat blieben: 206,5 mgr bezw. 210,5 mgr Bi_2S_3.

Versuch 103 und 104. Fällungstemperatur 60°.

i = 4 Min.; der Niederschlag ist feinflockig, schwarz und gut filtrierbar; im Filtrat blieben 755,9 mgr bezw. 749,6 mgr Bi_2S_3.

Versuch 105 und 106. Fällungstemperatur 80°.

Nach dem einstündigen Einleiten des Schwefelwasserstoffs zeigte die Lösung eine schwach bräunliche Färbung, die erst nach mehrmaligem Durchgiessen als kleiner Niederschlag auf dem Filter gesammelt werden konnte. Im Innern des Einleitungsrohres hatte sich an der Mündungsstelle ein kleiner brauner Fleck von Wismutsulfid gebildet; im Filtrat blieben: 855,5 mgr bezw. 855,2 mgr Bi_2S_3.

Versuch 107 und 108. Fällung bei Siedetemperatur.

Die Lösung bleibt vollkommen klar.

d) Fällungen aus 4n salzsaurer Lösung.

Versuch 109 und 110. Fällungstemperatur 0°.

i = 10 Min. Der Niederschlag ist schwarz, grossflockig und gut filtrierend. Im Filtrat blieben: 567,1 mgr bezw. 558,4 mgr Bi_2S_3.

Versuch 111 und 112. Fällungstemperatur 20°.

Bei Versuch 111 trat eine leichte Trübung auf, die sich als Schwefeltrübung erwies. Bei Versuch 112 blieb die Lösung ganz klar.

e) Fällung aus 5n salzsaurer Lösung.

Versuch 113.

Bei der Fällungstemperatur 0° blieb die Lösung vollkommen klar.

3. Versuchsreihe: Konstant blieb:

a) Die Wismutkonzentration: $\frac{1}{1000}$ n (0,0085 gr Bi_2S_3 in 100 ccm).

b) Die Schwefelwasserstoffgeschwindigkeit: 1 L. pro 1 Min.

a) Fällungen aus 1n salzsaurer Lösung.

Versuch 114. Fällungstemperatur 20°.

Die Fällung war quantitativ.

Versuch 115. Fällungstemperatur 40°.

Der Niederschlag erscheint sofort, ist schwärzlich, setzt sich sehr leicht zu Boden Die Fällung ist quantitativ.

Versuch 116. Fällungstemperatur 60°.

Erscheinungen wie vorher, die Fällung ist quantitativ.

Versuch 117. Fällungstemperatur 80°.

Die Fällung verläuft wiederum quantitativ.

Versuch 118 und 119. Fällung bei Siedetemperatur.

i = 40sec.; im Filtrat konnte Wismut nicht nachgewiesen werden; die Fällung ist demnach eine vollständige im auffälligen Gegensatz zur Fällung aus $\frac{1}{10}$ n Wismutlösung.

b) Fällungen aus 2n salzsaurer Lösung.

Versuch 120. Fällungstemperatur 20°.

Der Niederschlag ist braun und flockig, die Fällung quantitativ.

Versuch 121. Fällungstemperatur 40°.

Der Niederschlag ist schwarz, die Fällung wiederum quantitativ.

Versuch 122. Fällungstemperatur 60°.

i = 12sec.; die Fällung ist wieder quantitativ.

Versuch 123 und 124. Fällungstemperatur 80°.

i = 3–4 Min.; im einen Fall erzielte ich vollständige Fällung, der schwarze, krystallinische Niederschlag setzt sich gut zu Boden; im anderen Fall trat bei Untersuchung des Filtrates eine ganz leichte Trübung auf.

Versuch 125 und 126. Fällung bei Siedetemperatur.

In beiden Versuchen blieb die Lösung vollkommen klar.

c) Fällungen aus 3n salzsaurer Lösung.

Versuch 127 und 128. Fällungstemperatur 20°.

i = 2 Min.; der braune, flockige Niederschlag filtriert gut, die Fällung ist quantitativ.

Versuch 129 und 130. Fällungstemperatur 40°.

i = ½ h; der feine, geringe Niederschlag verleiht der Flüssigkeit eine hellgraue Farbe, er ist jedoch gut filtrierbar; im Filtrat blieben: 6,6 mgr bezw. 6,9 mgr Bi_2S_3.

Versuch 131 und 132. Fällungstemperatur 60°.

Die Lösung bleibt vollkommen klar.

d) Fällungen aus 4n salzsaurer Lösung.

Versuch 133. Fällungstemperatur 20°.

Die Lösung bleibt vollkommen klar.

Versuch 134 und 135. Fällungstemperatur 0°.

Auch hier blieb die Lösung klar.

4. Versuchsreihe: Konstant blieb:

a) Die Wismutkonzentration $\frac{1}{1000}$n (0,0085 mgr Bi_2S_3 in 100 ccm).

b) Der langsame Schwefelwasserstoffstrom 10—15 ccm pro 1 Min.

a) Fällungen aus 1n salzsaurer Lösung.

Versuch 136 und 137. Fällungstemperatur 60°.

Der Niederschlag erscheint sofort, ist feinflockig, setzt sich gut ab und filtriert gut; die Filtrate sind wismutfrei.

Versuch 138 und 139. Fällungstemperatur 80°.

Fällungserscheinungen wie vorher, die Fällung ist quantitativ.

Versuch 140 und 141. Fällung bei Siedetemperatur.

In beiden Fällen blieb alles in Lösung, während mit dem raschen Strom unter den gleichen Bedingungen (cf Vers. 118 u. 119), das gesamte Wismut ausgefällt werden kann. Diese Tatsache ist sehr auffallend, denn die Gasmenge, die der langsame Schwefelwasserstoffstrom in die Fällungsflüssigkeit eintreten lässt, ist mindestens der doppelte Überschuss des zur Sättigung der Lösung notwendigen Schwefelwasserstoffs.

b) Fällungen aus 2n salzsaurer Lösung.

Versuch 142 und 143. Fällungstemperatur 20°.

i = ½ Min.; der schwarze Niederschlag wird bald feinflockig, er ist gut filtrierbar; die Fällung verläuft quantitativ.

Versuch 144 und 145. Fällungstemperatur 40°.

i = 1 Min.; die Fällung ist quantitativ.

Versuch 146 und 147. Fällungstemperatur 60°.

i = 20 Min.; es erscheint nur ein ganz minimaler äusserst feiner grauer Niederschlag; im Filtrat fand ich 7,8 mgr bezw. 8,0 mgr Bi_2S_3.

c) Fällungen aus 3n salzsaurer Lösung.

Versuch 148 und 149 Fällungstemperatur 0°.

i = ½ h; es erscheint nach einer halben Stunde eine schwache Braunfärbung, die sich leicht abfiltrieren lässt; im Filtrat blieben: 8,3 mgr bezw. 8,2 mgr Bi_2S_3.

Versuch 150 und 151. Fällungstemperatur 20°.

Alles bleibt in Lösung, während mit dem raschen Strom alles Wismut unter sonst gleichen Bedingungen ausgefällt werden kann; das Experiment bestätigte dies, indem ich nach dem einstündigen Einleiten des langsamen Stromes die Geschwindigkeit auf 1 L pro 1 Min. steigerte, und hierdurch in der Tat vollständige Fällungen erzielte; es liegt also hier ein analoger Fall vor, wie bei Versuch 140 u. 141.

d) Fällungen aus 4n salzsaurer Lösung.

Versuch 152.

Bei der Fällungstemperatur 0° blieb die Lösung vollkommen klar.

Alle in den vier Versuchsreihen gefundenen Werte legte ich in den nachfolgenden Tabellen nieder. Die Zahlen in den einzelnen Rubriken bedeuten die in Lösung gebliebenen mgr Wismutsulfid;

1) Fällungen aus $\frac{1}{10}$ n Wismutlösungen mit dem raschen Schwefelwasserstoffstrom (1 L pro 1 Min.):

HCl Konz.	0°	20°	40°	60°	80°	Siedetemperatur
1n	0	0	0	0	0	2,0 1,6
2n	0	0	0	0	2,9 4,2	34,2 32,1
3n	0	1,2 0,8	5,2 5,0	50,5 55,1	580,8 583,9	8572
4n	31,2 28,9	45,1 44,6	835,4 827,7	Trübung	8572	8572
5n	846,9 850,0	8572	8572	8572	8572	8572
6n	8572	8572	8572	8572	8572	8572

Aus dieser Tabelle ist folgendes ersichtlich:

a) Aus 1 n salzsaurer Lösung kann Wismut bis 80° unter den gewählten Bedingungen gefällt werden.

b) Aus 2 n salzsaurer Lösung kann Wismut bis 60° quantitativ gefällt werden.

c) Aus 3 n salzsaurer Lösung kann nur bei 0° eine quantitative Fällung erzielt werden; bei Siedetemperatur bleibt alles gelöst.

d) Von 4 n salzsaurer Lösung aufwärts kann eine vollständige Fällung nicht mehr erreicht werden. Bei 4 n salzsaurer Lösung bleibt bereits von 60° an alles gelöst; bei 5 n salzsaurer Lösung von 20° an und bei 6 n Salzsäure-Konzentration bleibt auch bei 0° alles in Lösung.

2) Fällungen aus $\frac{1}{10}$ n Wismutkonzentration mit dem langsamen Schwefelwasserstoffstrom (10—15 ccm pro 1 Min.).

HCl Konz.	0°	20°	40°	60°	80°	Siede-temperatur
1n	0	0	0	0	0	30,8 35,0
2n	0	0	2,6 3,2	19,6 21,3	559,5 564,6	8572
3n	4,1 5,0	120,1 122,5	206,5 210,5	755,9 749,6	855,5 855,2	8572
4n	567,1 558,4	8572	8572	8572	8572	8572
5n	8572	8572	8572	8572	8572	8572
6n	8572	8572	8572	8572	8572	8572

Aus Tabelle 2 ist folgendes ersichtlich:

a) Durch den langsamen Strom wird, wie zu erwarten stand, die Grenze der quantitativen Fällung stark herabgedrückt; während allerdings bei 1 n salzsaurer Lösung quantitative Fällung bis 80° — also wie beim raschen Strom — erzielt werden kann, kann eine solche bei 2 n salzsaurer Lösung nur noch bei 20° erreicht werden.

b) Von 3n Salzsäure-Konzentration ab tritt überhaupt keine vollständige Fällung mehr ein.

c) Bei 2 und 3n Salzsäure-Konzentration bleibt in der Siedehitze alles in Lösung; von 4n ab bleibt bereits bei 20° alles gelöst; in 5n salzsaurer Lösung tritt überhaupt keine Fällung mehr ein.

3) Fällungen aus $\frac{1}{1000}$ n Wismutlösungen mit dem raschen Schwefelwasserstoffstrom (1 L pro 1 Min.).

HCl Konz.	0°	20°	40°	60°	80°	Siede-temperatur
1n	0	0	0	0	0	0
2n	0	0	0	0	0	8,5
3n	0	0	6,6 6,9	8,5	8,5	8,5
4n	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
5n	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
6n	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5

Aus Tabelle 3 geht also hervor:

a) Die Grenze der quantitativen Fällbarkeit geringer Wismutmengen ($\frac{1}{1000}$ h) ist bei 1—3n Salzsäure-Konzentration im Vergleich zu grösseren Wismutmengen um 20° nach oben erweitert.

b) Von 4n salzsaurer Lösung an bleibt alles Wismut gelöst.

4) Fällungen aus $\frac{1}{1000}$ n Wismutlösungen mit dem langsamen Schwefelwasserstoffstrom (ca. 10—15 ccm pro 1 Min).

HCl Konz.	0	20	40	60	80	Siede-temperatur
1 n	0	0	0	0	0	8,5
2 n	0	0	0	7,8 8,0	8,5	8,5
3 n	8,3 8,2	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
4 n	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
5 n	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
6 n	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich:

a) Im Vergleich zu Tabelle 2 ist auch hier die Grenze der quantitativen Fällbarkeit etwas erweitert; sie geht nämlich bei 2 n salzsaurer Konzentration bis 40°.

b) Im Vergleich zu Tabelle 3 ergibt sich die interessante Tatsache, dass in bestimmten Fällen kleine Wismutmengen durch Variation in der Geschwindigkeit des Schwefelwasserstoffstromes entweder quantitativ gefällt oder quantitativ in Lösung gehalten werden können. Fs trifft dies zu für $\frac{1}{1000}$ n Wismutlösungen bei 1 n salzsaurer Konzentration in der Siedetemperatur, sowie bei 3 n salzsaurer Konzentration bei 20°.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Neben der Kontrolle der für die Fällung des Wismuts als basisches Nitrat, Phosphat und Karbonat bekannt gewordenen Vorschriften, die zu einigen wesentlichen Ergänzungen derselben führte, beschäftigte sich die vorliegende Arbeit auch mit dem Verhalten der salzsauren Wismutlösungen gegen Schwefelwasserstoff bei verschiedener Temperatur und Konzentration.

Da bei der darauf abzielenden Untersuchung das Wismut in den meisten Fällen als Sulfid gewogen werden mußte, so war eine Prüfung der Bestimmungsmethoden des Wismuts als Sulfid geboten; es gelang auch hiebei, die Bedingungen festzustellen, welche zu zuverlässigen Werten führen.

Auf Grund dieser Vorarbeiten wurden dann die analytischen Daten gewonnen, wie sie S. 43—46 niedergelegt sind. Der Wert derselben ist vor allem darin zu suchen, daß wir mit ihrer Hülfe durch Vergleich mit ähnlichen, für andere Metalle aufgestellten Tabellen ohne weiteres imstande sind, ein Urteil über die Trennungsmöglichkeiten zu gewinnen. In unserem Spezialfall lassen sich Trennungen des Wismuts von Kupfer und Blei unter Heranziehung der von M. Strell[1]) für diese beiden Metalle ausgearbeiteten Tabellen nur mit gewissen Beschränkungen in den gegenseitigen Mengenverhältnissen der zu trennenden Metalle ausführen. Eine endgültige Entscheidung darüber läßt sich aus dem Grunde noch nicht treffen, da Strell einen für die Fällungsresultate sehr wesentlichen Unterschied nicht berücksichtigt, nämlich die Geschwindigkeit des Schwefelwasserstoffstroms.

Besonders die Versuche No. 140 und 141, sowie 150 und 151 beweisen überzeugend, daß gerade diese Bedingung unter Umständen von ausschlaggebendem Einfluß sein kann;

[1]) M. Strell, Dissert. München 1908.

es kann nämlich unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen lediglich durch Variation in der Geschwindigkeit des Schwefelwasserstoffstroms vollständige Fällung oder vollständige Verhinderung derselben erzielt werden.

Da ich ursprünglich beabsichtigte, mich mit der Trennung von Wismut und Blei zu beschäftigen, begann ich meine Arbeiten mit Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Bleies als Sulfat, sowie die Überführung des Bleichlorids in das Sulfat und die beim Glühen des letzteren einzuhaltenden Bedingungen.

Bei dem Umfang, den die Untersuchungen über die Bestimmungen des Wismuts annahmen, kam ich leider nicht mehr in die Lage, mich mit der beabsichtigten Trennung zu beschäftigen. Ich fügte daher die bei der erwähnten Voruntersuchung gewonnenen Ergebnisse in Form eines Anhangs bei und glaube besonders auf die von mir festgestellten Bedingungen hinweisen zu dürfen, die zur Umwandlung einer gegebenen Bleichloridmenge in Sulfat zu beachten sind, ein häufig vorkommendes, aber bisher nicht bearbeitetes Problem.

Anhang.

Ueber die Umwandlung des Bleichlorids in das Bleisulfat.

Einleitung.

Im Gang der Analyse liegt das Blei häufig als Chlorid vor; wird das Blei aus dieser salzsauren Lösung mit Schwefelsäure als Sulfat gefällt, so wurde des öfteren in diesem Laboratorium die Erfahrung gemacht, dass die Resultate zu niedrig ausfielen. Da ich über diese Tatsachen nirgends in der Literatur Erwähnung oder Aufschluß fand, so stellte ich mir die Aufgabe, nach den Ursachen dieser zu niedrigen Resultate zu suchen.

Kontroll-Material.

Zu den folgenden Versuchen wurde eine von M Strell[1]) hergestellte Normallösung von Bleiacetat benützt, die zur Verhinderung der Ausscheidung von basischen Salzen $\frac{1}{10}$ n essigsauer gemacht worden war.

Gehaltsbestimmung.

Das Blei wurde als Sulfat in folgender Weise bestimmt. 10 ccm der Lösung fällte ich in der Kälte mit 15 ccm 1 n Schwefelsäure, dampfte zunächst am Wasserbad, dann am Sandbad ein, bis eben Schwefelsäuredämpfe auftraten. Der Niederschlag von Bleisulfat mußte in diesem Zustand noch feucht sein; nach dem Erkalten desselben gab ich ca. 20 ccm $\frac{1}{10}$ n Schwefelsäure zu, ließ $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde stehen und brachte dann den Niederschlag auf das Filter. Die 20 ccm Filtrat wurden getrennt vom Waschwasser aufgefangen, als welches ich ebenfalls $\frac{1}{10}$ n Schwefelsäure verwandte. Die Schwefelsäure auf dem Filter wird durch Alkohol verdrängt. Filtrat

[1]) M. Strell, Dissert. München 1908.

und Waschwasser wurden mittels Schwefelwasserstoff auf Blei untersucht; der über Nacht ausgeschiedene Niederschlag betrug in beiden Flüssigkeiten zusammen 1,5 mgr Bleisulfat, wovon der größere Teil sich im Filtrat befand. Das alkoholische Waschwasser erwies sich als bleifrei. Der Niederschlag wurde möglichst vollkommen vom Filter genommen und dieses dann im gewogenen Porzellantiegel verascht. Hiedurch reduziertes Blei wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure wieder gefällt. Nunmehr wird die Hauptmenge in den Tiegel gebracht und schwach geglüht. Drei Bestimmungen ergaben in 10 ccm der Lösung:

1,0335 gr Pb
1,0336 gr Pb } Mittelwert: 1,0337 gr Pb
1,0342 gr Pb

Als spez. Gewicht ergab sich:

1,1164
1,1162

Somit als Mittelwert: 1,1163.

I. Direkte Ueberführung des Bleichlorids in das Bleisulfat.

Um das Blei als Chlorid zu erhalten, wurden jedesmal 10 ccm der Lösung mit 15 ccm 1 n Salzsäure zur Trockne eingedampft, sodaß also freie Salzsäure nicht mehr vorhanden sein konnte. Das so erhaltene Bleichlorid wurde in der Schale mit 50—60 ccm heißem Wasser gelöst und nunmehr die Fällung mit heißer Schwefelsäure ausgeführt. Der Niederschlag wurde, wie oben geschildert, weiter behandelt.

Versuch 153.	Versuch 154.
10,0189 ccm Lsg.	9,9776 ccm Lsg.
= 1,0356 gr Pb	= 1,0314 gr Pb

Zur Fällung wurde die doppelte Menge der eigentlichen nötigen Schwefelsäure, also 20 ccm 1 n verwendet; gefunden wurde:

0,9878 gr Pb	0,9611 gr Pb
— 0,0478 gr Pb Differenz	— 0,0703 gr Pb

Die Resultate sind also um 5—7% zu niedrig. Beim Glühen des Niederschlags trat eine intensive Gelbfärbung auf; zugleich gingen reichliche Mengen von Dämpfen weg; diese Umstände ließen auf das Vorhandensein von Bleichlorid schließen. Bestätigt wurde diese Vermutung durch folgenden Versuch: ich erhitzte Bleichlorid für sich, wobei bereits bei Rotglut die Masse schmolz unter Auftreten einer gleichmäßigen Gelbfärbung und Abgabe starker, weißer Dämpfe.

Es steht also fest, daß durch das doppelte der eigentlich nötigen Menge Schwefelsäure selbst bei Abwesenheit von freier Salzsäure eine quantitative Umwandlung des Bleichlorids in Bleisulfat nicht erzielt werden kann.

Versuch 155.	Versuch 156.
10,0049 ccm Lsg.	9,9998 ccm Lsg.
= 1,0342 gr Pb	= 1,0336 gr Pb

Bei diesem Versuchspaar wurden je 40 ccm heißer 1 n Schwefelsäure zur Fällung angewendet; gefunden wurde:

1,0294 gr Pb	1,0120 gr Pb
— 4,8 mgr Pb Differenz	— 21,0 mgr Pb

Durch die Erhöhung der Schwefelsäuremenge trat also eine deutliche Besserung ein; doch zeigte sich beim Glühen wieder Gelbfärbung und Rauchbildung. Um diesmal Bleichlorid im Niederschlag nachzuweisen, kochte ich diesen mit Wasser aus, filtrierte vom Bleisulfat ab und konnte nun im Filtrat mit Silbernitrat massenhaft Chlor nachweisen.

Versuch 157.	Versuch 158.
9,9869 ccm Lsg.	9,9743 ccm Lsg.
= 1,0323 gr Pb	= 1,0310 gr Pb

Zur Fällung wurden diesmal je 60 ccm 1 n Schwefelsäure verwendet; gefunden wurde:

1,0030 gr Pb	1,0180 gr Pb
— 23,3 mgr Differenz	— 18,0 mgr Pb

Durch vermehrte Zugabe von Schwefelsäure kann also eine weitere Verbesserung nicht erreicht werden; das Verhalten des Niederschlages beim Glühen war dasselbe wie in dem vorangehenden Versuchspaar.

Versuch 159.	Versuch 160.
9,9752 ccm Lsg.	10,0002 ccm Lsg.
= 1,0311 gr Pb	= 1,0337 gr Pb

Die den 60 ccm 1 n Schwefelsäure entsprechende Menge wurde diesmal in Form von stärkerer, nämlich 3,5 n Säure zugegeben; zugleich wurde nach der Fällung ca. 5 Min. die Siedetemperatur beibehalten und währenddessen der Niederschlag gut umgerührt; ich fand:

1,0280 gr Pb	1,0312 gr Pb
— 3,1 mgr Pb Differenz	— 2,5 mgr Pb

Bei Anwendung einer stärkeren Schwefelsäure gestaltet sich also die Fällung des Bleisulfats wesentlich günstiger. Die Niederschläge blieben diesmal beim Glühen rein weiß, eine geringe Gelbfärbung zeigte sich nur beim Veraschen des einen Filters.

Versuch 161.	Versuch 162.
9,9928 ccm Lsg.	9,9945 ccm Lsg.
= 1,0329 gr Pb	= 1,0331 gr Pb

In diesem Versuchspaar sollte untersucht werden, ob vielleicht mehrmaliges, (dreimaliges) Abdampfen des Niederschlages mit Wasser förderlich ist, indem etwa noch vorhandene Salzsäure völlig vertrieben wird; ich fand:

1,0316 gr Pb	1,0311 gr Pb
— 1,3 mgr Pb Differenz	— 2,0 gr Pb

Die Resultate wurden also tatsächlich etwas besser. Die Niederschläge und Filteraschen waren rein weiß.

Versuch 163.	Versuch 164.
9,9800 ccm Lsg.	9,9935 ccm Lsg.
= 1,0316 gr Pb	= 1,0330 gr Pb

Die Schwefelsäure wurde diesmal — wieder im sechsfachen Ueberschuß — als konzentrierte Säure zugegeben; die sonstigen Bedingungen waren die im vorigen Versuchspaar. Gefunden wurde:

1,0299 gr Pb	1,0318 gr Pb
— 1,7 mgr Pb Differenz	— 1,2 mgr Pb

Die Resultate sind also kaum besser als beim vorhergehenden Versuchspaar.

Da eine weitere Variation der Fällungsbedingungen weder zweckmäßig — mehr als dreimaliges Eindampfen würde die Analyse zu sehr verzögern — noch Erfolg versprechend erschien, wurde diese Versuchsreihe abgeschlossen. Jedenfalls ist aber dadurch erwiesen, daß eine direkte Umwandlung des Bleichlorids in das Bleisulfat ziemlich schwierig und mindestens mit einem ansehnlichen Zeitverlust verbunden ist. Will man aber trotzdem dieses direkte Verfahren anwenden, so muß man zur Erlangung möglichst guter Resultate folgende Punkte beachten:

a) freie Salzsäure darf bei der Fällung des Bleichlorids mit Schwefelsäure nicht vorhanden sein.

b) Die durch die Fällungsreaktion entstandene Salzsäure muß durch mehrmaliges Eindampfen mit Wasser möglichst vertrieben werden.

c) Es ist mindestens der 4—6 fache Ueberschuß der eigentlich nötigen Schwefelsäuremenge anzuwenden und zwar empfiehlt es sich, diese in konzentrierter Form zuzugeben.

Um den ungünstigen Einfluß freier Salzsäure auf die Fällung des Bleies mit Schwefelsäure festzustellen, wurden mit chlorfreiem Bleisulfat folgende 3 Versuche angestellt:

Versuch 165: 0,7728 gr Bleisulfat wurden mit 25 ccm 5 n Salzsäure gekocht; ca. der dritte Teil wurde gelöst und schied sich beim Erkalten in feinen seidenglänzenden Nadeln von Bleichlorid ab.

Versuch 166: 0,5909 gr Bleisulfat wurden mit 50 ccm 5 n Salzsäure gekocht; dabei trat eine vollständige Lösung ein, beim Erkalten schied sich alles Blei als Bleichlorid aus.

Versuch 167: 0,5542 gr Bleisulfat wurden in einem Gemisch von 50 gr 5 n Salzsäure und 10 ccm 1 n Schwefelsäure gekocht. Selbst die anwesende freie Schwefelsäure verhinderte nicht die vollkommene Lösung des Sulfats und auch hier schied sich alles Blei wieder als Chlorid beim Erkalten ab.

II. Ueberführung des Bleinitrats in das Bleisulfat.

In den folgenden Versuchen beschäftigte ich mich mit der Ueberführung des Bleinitrats in das Sulfat, weil ich auf diesem Umwege eine quantitative Umwandlung des Bleichlorids in das Bleisulfat im Auge hatte. Um Bleinitrat zu erhalten, wurden jedesmal 10 ccm meiner Bleilösung mit 20 ccm 1 n Salpetersäure eingedampft.

Versuch 168.	Versuch 169.
9,9737 ccm Lsg.	10,0039 ccm Lsg.
= 1,0310 gr Pb	= 1,0341 gr Pb

Das eingedampfte Bleinitrat wird mit 20 ccm kaltem Wasser aufgenommen und mit 20 ccm 1 n Schwefelsäure gefällt und zwar in der Kälte; ich fand:

1,0305 gr Pb	1,0337 gr Pb
— 0,5 mgr Pb Differenz	— 0,4 mgr Pb

Die Umwandlung des Nitrats gibt also wie erwartet, sehr gute Resultate. Die Differenz beträgt nur etwa $^1/_{20}$ %.

Versuch 170.	Versuch 171.
9,9574 ccm Lsg.	9,9700 ccm Lsg.
= 1,0293 gr Pb	= 1,0306 gr Pb

Bei diesem Versuchspaar wollte ich nun auch den Einfluss freier Salpetersäure auf die Fällung mittels Schwefelsäure klarlegen. Es waren jedesmal 20 ccm 1 n freie Salpetersäure zugegen; zur Fällung benützte ich wieder 20 ccm 1 n Schwefelsäure; gefunden wurde:

1,0244 gr Pb	1,0257 gr Pb
— 4,9 mgr Pb Differenz	— 4,9 mgr Pb

Die Resultate waren demnach zu niedrig; außerdem hatte der Niederschlag nach dem Glühen ein mehr zusammengebackenes Aussehen wie sonst.

Versuch 172.	Versuch 173.
10,0036 ccm Lsg.	9,9735 ccm Lsg.
= 1,0341 gr Pb	= 1,0310 gr Pb

Freie Salpetersäure: 20 ccm 1 n; zur Fällung benützte ich jedoch 30 ccm 1 n Schwefelsäure. Gefunden wurde:

1,0324 gr Pb	1,0299 gr Pb
— 1,7 mgr Pb Differenz	— 1,1 mgr Pb

Versuch 174.	Versuch 175
10,0238 ccm Lsg.	9,9902 ccm Lsg.
= 1,0362 gr Pb	= 1,0327 gr Pb

Freie Salpetersäure: 20 ccm 1 n; angewandte Schwefelsäure: 40 ccm 1 n. Gefunden wurde:

1,0353 gr Pb	1,0320 gr Pb
— 0,9 mgr Pb Differenz	— 0,7 mgr Pb

Also bereits ganz annehmbare Resultate.

Versuch 176.	Versuch 177.
9,9763 ccm Lsg.	10,0127 ccm Lsg.
= 1,0313 gr Pb	= 1,0349 gr Pb

Freie Salpetersäure: 20 ccm 1 n; Schwefelsäure zur Fällung: 50 ccm 1 n; gefunden wurde:

1,0306 gr Pb	1,0341 gr Pb
— 0,7 mgr Pb Differenz	— 0,8 mgr Pb

Eine weitere Besserung des Resultates konnte demnach durch Vermehrung der Schwefelsäure nicht herbeigeführt werden, auch wiederholtes Abdampfen blieb ohne Einfluß.

Aus dieser kleinen Versuchsreihe geht also hervor, daß es nötig ist, bei der Fällung des Bleinitrates mit Schwefelsäure gegebenen Falls vorhandene freie Salpetersäure zunächst durch Abdampfen zu entfernen, das zurückbleibende Nitrat mit Wasser aufzunehmen und nun erst die Fällung auszuführen.

III. Beobachtungen über das Verhalten von Bleisulfat beim Glühen.

Bezüglich des Verhaltens von Bleisulfat beim Glühen finden sich in der Literatur vielfach ganz widersprechende Angaben. In »Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie« wird gesagt, daß Bleisulfat in der Glühhitze unzersetzt schmilzt. In »Handwörterbuch der anorg. Chemie von Damner« findet sich eine Angabe von Berthier, wonach Bleisulfat selbst in den höchsten Temperaturen unveränderlich sei. Im Gegensatz dazu steht die von Moissan, in dessen »Chimie Minérale« gemachte Notiz, daß dieser Körper bei höherer Temperatur und offenem Tiegel lang-

sam einen Teil seines Gewichtes verliere. Aehnlich äußert sich Michaelis in seinem »Lehrbuch der anorg. Chemie»: Beim Glühen verliert Bleisulfat leicht einen Teil der Schwefelsäure, sodaß man bei der quantitativen Bestimmung des Bleies große Vorsicht anwenden muß. Diese letztere Vorschrift war mir bei meinen bisherigen Bestimmungen maßgebend, entsprechend auch der Anweisung in Treadwells »Lehrbuch der anal. Chemie.«

Versuch 178. Versuch 179.

Die Niederschläge wogen mit den Tiegeln bereits nach dem zweiten schwachen Glühen konstant:

19,0321 gr 19,5380 gr

ich glühte nun jedesmal bei abgenommenen Deckel je 10 Min. mit der rauschenden Bunsenflamme zur hellen Rotglut und fand:

	Abnahme:		Abnahme:
19,0310 gr	1,1 mgr	19,5365 gr	2,5 mgr
19,0201 gr	0,9 »	19,5332 gr	3,3 »
19,0201 gr	0,0 »	19,5330 gr	0,2 »
19,0198 gr	0,3 »	19,5316 gr	1,4 »
Nach 20 Min. langem Glühen:			
19,0190 gr	0,8 mgr	19,5301 gr	1,5 mgr

Diese fast stetigen Abnahmen ließen eine Dissociation des Bleisulfats vermuten; um diese nachzuweisen verfuhr ich folgendermaßen: ich befeuchtete die Niederschläge mit ca 5n Salpetersäure, und dampfte die überschüssige Säure ab. Dadurch wurde das etwa entstandene Bleioxyd in Nitrat verwandelt; dann nahm ich unter Erwärmen mit Wasser auf und setzte nunmehr einige Tropfen Schwefelsäure zu: deutlich sichtbar, wie ich es so auffallend nicht erwartet hatte, fiel Bleisulfat aus. Nunmehr wurde, wie sonst, die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht und 10 Min. unter Fächeln mit nicht rauschender Bunsenflamme zur schwachen Dunkelrotglut erhitzt; ich fand wie ursprünglich wieder:

19,0320 gr 19,5380 gr
19,0320 gr 19,5380 gr

Bei stärkerem Glühen wiederholte sich die Abnahme:

19,0310 gr	19,5357 gr
19,0197 gr	19,5329 gr

Eine Dissocation des Bleisulfats bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ist dadurch sicher gestellt. Es darf daher nur ganz schwach geglüht werden, was ja auch dem Zweck des Erhitzens von Bleisulfat völlig entspricht, nämlich die etwa noch vorhandene Schwefelsäure vollständig zu entfernen.

IV. Ueberführung des Bleichlorids in das Sulfat auf dem Wege über das Nitrat.

Zunächst stellte ich Versuche über die Umwandlung des Bleichlorids in das Nitrat an:

Versuch 180 und 181: Zwei Proben von Bleichlorid, hergestellt aus je 10 ccm Bleiacetatlösung, wurden in heißem Wasser gelöst und je dreimal mit je 20 ccm 1 n Salpetersäure eingedampft. Schon der erste Blick zeigte eine ganz unvollkommene Umwandlung des charakteristisch seidenglänzenden Bleichlorids in das Nitrat; die Chlorreaktion ergab denn auch einen ganz bedeutenden Niederschlag.

Versuch 182 und 183: Jede Probe wurde dreimal mit je 20 ccm 3 n Salpetersäure eingedampft; eine Besserung gegenüber den vorhergehenden Versuchen ließ sich jedoch kaum konstatieren.

Versuch 184 und 185: Jede Probe wurde dreimal mit je 20 ccm konzentrierter Salpetersäure behandelt: die Prüfung mit Silbernitrat ergab selbst nach längerem Stehenlassen nur eine schwache Opaleszenz.

Versuch 186: Bei nur zweimaligem Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure war noch ziemlich viel Chlorid vorhanden.

Es ist demnach zu einer möglichst vollkommenen Ueberführung des Bleichlorids in das Nitrat dreimaliges Eindampfen mit einem doppelten Ueberschuss konzentrierter Salpetersäure erforderlich.

Versuch 187.	Versuch 188.
9,9747 ccm Lsg.	9,9815 ccm Lsg.
= 1,0311 gr Pb	= 1,0318 gr Pb

In diesen beiden Versuchen wurde das Chlorid zunächst in der eben geschilderten Weise in das Nitrat verwandelt; das trockene Nitrat wurde mit Wasser gelöst und dann mit Schwefelsäure gefällt:

Gefunden wurde:

1,0310 gr Pb	1,0314 gr Pb
— 0,1 mgr Pb Differenz	— 0,4 mgr Pb

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind also von sehr hoher Genauigkeit.

Damit dürfte die mir gestellte Aufgabe, die Umwandlung des Bleichlorids in Bleisulfat möglichst vollständig zu gestalten, in befriedigender Weise gelöst sein.